

การสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์
ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CeO₂
NANOCATALYSTS WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES



ทนุธรรม จรุงพัฒนานนท์
ธนภรณ์ ชนะพาล

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CeO₂
NANOCATALYSTS WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2019

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ
Synthesis and characterization of CeO₂ nanocatalysts with different morphologies

ชื่อนักศึกษา นายทฤษฎธรรม จรุงพัฒนานนท์ รหัสนักศึกษา 59050409
นางสาวธนภรณ์ ชนะพาล รหัสนักศึกษา 59050413

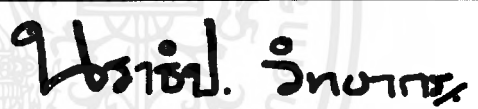
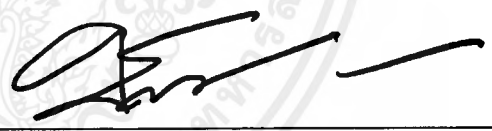
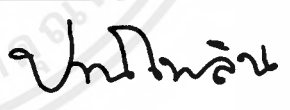
ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2562

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2562

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ศ.ดร.นราธิป วิทยากร ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ
ชื่อนักศึกษา	นายทฤษฎธรรม จรุงพัฒนานนท์ รหัสนักศึกษา 59050409 นางสาวธนภรณ์ ชนะพาล รหัสนักศึกษา 59050413
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช

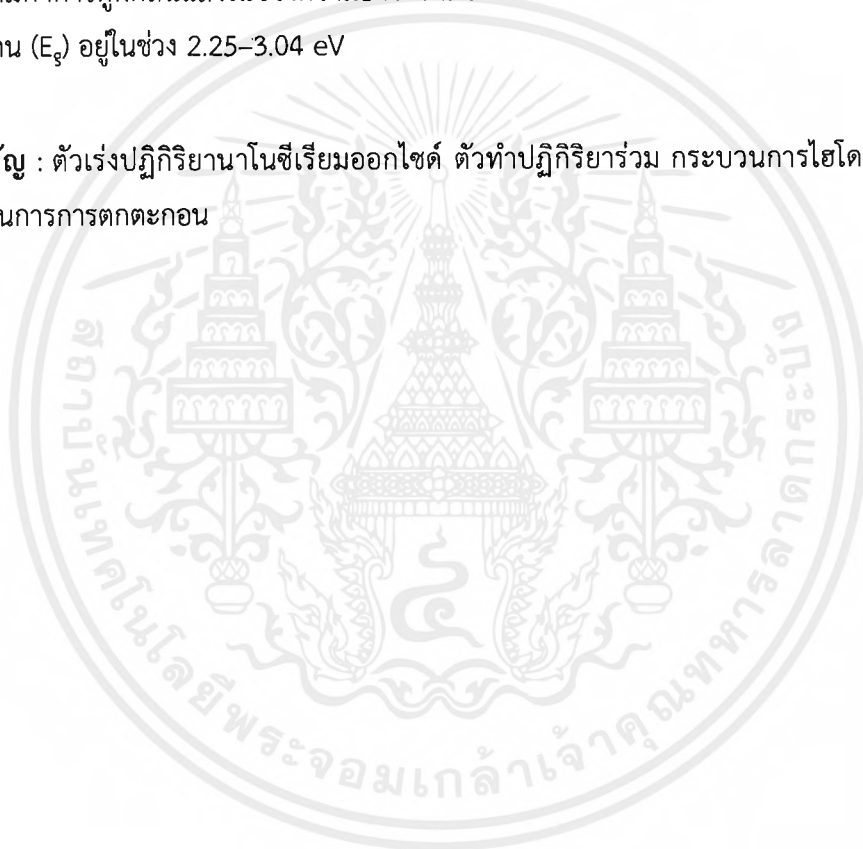
บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ เพื่อใช้สำหรับเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) เริ่มจากทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ร่วมกับตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) ต่างชนิดกัน ได้แก่ ยูเรีย ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ซีทิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$; CTAB) กรดออกซาลิก ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) และโซเดียมฟอสเฟตโดเดคะไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) จากนั้นนำไปเข้ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) และทำการตกตะกอนในตัวกลางโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ เมื่อทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทั้ง 6 ตัวอย่าง มีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์-ฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure) จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) พบพีดเอกลักษณ์ Ce-O ของ CeO_2 ในทุกตัวอย่าง จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (TGA) พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเป็นซีเรียมออกไซด์ เมื่อตรวจสอบรูปร่างทางสัณฐานวิทยาด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีรูปร่างแตกต่างกันไปขึ้นกับสภาวะและกระบวนการการสังเคราะห์ ซึ่งในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ทั้ง 5 ตัวอย่าง พบว่า $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ และ $\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$ มีรูปร่างเป็นแบบกระสวย (spindles) $\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$ มีรูปร่างเป็นทรงแท่ง (nanorods) $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M กับ 0.25 M ที่ใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้นต่างกันที่ 0.1 กับ 0.25 โมลาร์ จะมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงออกตะฮีดรอล (nanooctahedral) ร่วมกับทรงแท่ง และ $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ มีรูปร่างอนุภาคนาโนเกาะกลุ่มกัน สุดท้ายนำไปศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis) พบว่าตัวอย่างทั้งหมดมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 375–424 นาโนเมตร มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) อยู่ในช่วง 2.25–3.04 eV

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวทำปฏิกิริยาร่วม กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล กระบวนการการตกตะกอน



Title	Synthesis and characterization of CeO ₂ nanocatalysts with different morphologies.
Students	Mr. Tanutam Jarungpattananon Student ID 590520409 Miss Thanaporn Chanapal Student ID 59050413
Degree	Bachelor of Science (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2019
Advisor	Asst. Prof. Dr. Panpailin Seeharaj

Abstract

This research studied the synthesis and characterization of CeO₂ nanocatalysts with different morphologies for CO₂ and methanol conversion to dimethyl carbonate (DMC). Firstly, CeO₂ catalysts were synthesised by hydrothermal and precipitation methods. In the hydrothermal synthesis, precursor cerium nitrate hexahydrate (Ce (NO₃)₃·6H₂O) was mixed with different types of capping agents including urea (CH₄N₂O) cetyltrimethylammonium bromide ([C₁₆H₃₃N(CH₃)₃]Br; CTAB), oxalic acid (C₂H₂O₄), and sodium phosphate dodecahydrate (Na₃PO₄·12H₂O) After that, the solution was transferred to autoclave and heated at 120 °C for 8 hours and 220 °C for 12 hours. For the precipitation synthesis, ammonium cerium(IV) nitrate (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) was precipitated in 0.5 M sodium hydroxide (NaOH) solution. Then the as-prepared products were calcined at 600 °C for 2 hours. X-ray diffractometry (XRD) results showed that all samples were the CeO₂ with cubic fluorite structure. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed characteristic vibration of Ce-O for CeO₂ in all samples. Thermogravimetric analysis (TGA) showed the phase transition of CeO₂. The results from scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) showed that CeO₂ - Urea and CeO₂ - Urea + CTAB had spindle shape, CeO₂ - Oxalic acid had nanorod shape, CeO₂ - Na₃PO₄ 0.1 M and 0.25 M had mixed shape of nanooctahedral and nanorod and CeO₂ - Precipitation was agglomerated

nanoparticles. Optical properties examined by UV-Vis spectroscopy showed that the band gap energy (E_g) of the catalysts was varied between 2.25-3.04 eV.

Keywords : Cerium oxide, Capping agents, Hydrothermal process, Precipitation process



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากผู้มีอุปการะคุณหลายท่าน ดังนี้

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษาของโครงการพิเศษ ผศ.ดร.ปานไพลิน สีหาราช อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาคอยให้คำปรึกษา แก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดจนคอยช่วยให้คำชี้แนะแนวทาง หลักการและวิธีการต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างสูง จนทำให้โครงการพิเศษเล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ ศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการช่วยหาคำแนะนำต่าง ๆ เกี่ยวกับการเตรียมและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างสูงต่อโครงการพิเศษเล่มนี้

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์เพื่อให้ได้รูปร่างตามที่ต้องการในทุก ๆ ครั้งที่มีการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ ตลอดจนการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจนโครงการพิเศษสามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณพี่ ๆ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ที่ดูแลเครื่องมือทุกท่าน ที่ปรีณญาโทที่กำลังศึกษาอยู่ที่คอยให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ คอยให้คำแนะนำ ช่วยสอนการใช้เครื่องมือทุกอย่างเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณบิดา มารดา และเพื่อน ๆ ที่ได้ให้กำลังใจและเป็นแรงผลักดันในการทำโครงการพิเศษนี้เสมอมา

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงการพิเศษเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อท่านผู้อ่านไม่ว่ามากหรือน้อยเพียงใด ผู้จัดทำขอยกความดีความชอบนี้ให้แก่คณาจารย์ทุกท่านที่คอยดูแลช่วยเหลือจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี หากเกิดความผิดพลาดประการใดผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้

ทนุธรรม จรุงพัฒนานนท์

ธนภรณ์ ชนะพาล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 การสังเคราะห์ไโดเมทิลคาร์บอนโดยตรง.....	5
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
2.3 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไโดเมทิลคาร์บอน.....	7
2.3.1 ซีเรียออกไซด์.....	7
2.3.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาร่วม.....	9
2.3.2.1 ยูเรีย.....	9
2.3.2.2 ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์.....	9
2.3.2.3 กรดออกซาลิก.....	10
2.3.2.4 โซเดียมฟอสเฟต.....	10
2.3.2.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์.....	11
2.4 กระบวนการสังเคราะห์ซีเรียออกไซด์.....	11
2.4.1 กระบวนการการตกตะกอน.....	11
2.4.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

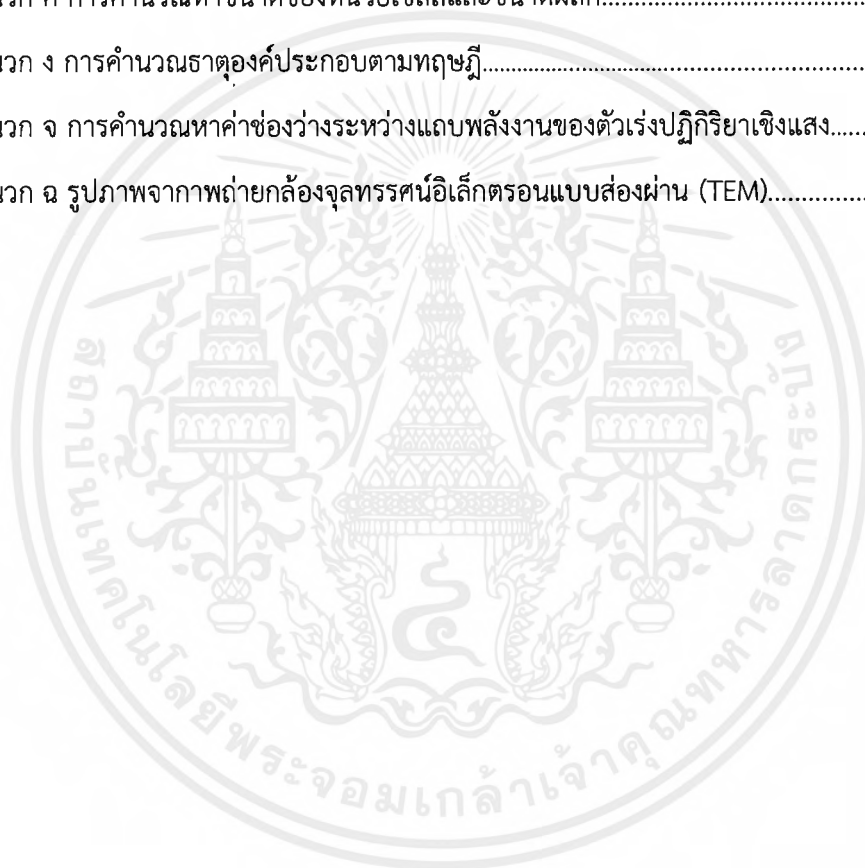
สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	27
3.1 สารเคมี.....	27
3.2 วัสดุและอุปกรณ์.....	27
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	29
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดร- เทอร์มอล.....	29
3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการ- การตกตะกอน.....	31
3.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.4.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	32
3.4.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	33
3.4.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน...	34
3.4.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	35
3.4.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	36
3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	37
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	39
4.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการการตกตะกอน.....	40
4.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกและหมู่ฟังก์ชัน.....	40
4.1.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก.....	45
4.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยา.....	46
4.1.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ.....	54
4.1.5 การศึกษาสมบัติทางแสง.....	56
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	59
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	59
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	62
ภาคผนวก.....	69
ภาคผนวก ก ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	70
ภาคผนวก ข การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	71
ภาคผนวก ค การคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึก.....	74
ภาคผนวก ง การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี.....	77
ภาคผนวก จ การคำนวณหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	78
ภาคผนวก ฉ รูปภาพจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	81



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ลักษณะทางกายภาพทั่วไปของซีเรียมออกไซด์.....	9
2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสีของกระบวนการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์.....	14
2.3 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มอลที่ทำให้ได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ.....	20
3.1 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	30
4.1 สภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	39
4.2 ขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	42
4.3 ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	42
4.4 รูปร่างและขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน ที่วิเคราะห์ผลได้จากภาพเทคนิค SEM.....	47
4.5 รูปร่างและขนาดของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่วิเคราะห์ผลได้จากภาพเทคนิค TEM.....	52
4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาของซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	56
4.7 ค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธี Tuac's ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	58

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของไดเมทิลคาร์บอนเนต.....	5
2.2 แผนภาพการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนต.....	6
2.3 โครงสร้างทางเคมีของซีเรียมออกไซด์.....	7
2.4 โครงสร้างทางเคมีของซีเรียมออกไซด์.....	8
2.5 โครงสร้างทางเคมีของยูเรียม.....	9
2.6 โครงสร้างทางเคมีของซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์.....	10
2.7 โครงสร้างทางเคมีของกรดออกซาลิก.....	10
2.8 โครงสร้างทางเคมีของโซเดียมฟอสเฟต.....	10
2.9 โครงสร้างทางเคมีของโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	11
2.10 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ละลายในตัวทำละลายที่เวลาต่าง ๆ ซึ่งนำไปสู่การเกิด นิวคลีไอและการเติบโต.....	12
2.11 แผนผังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	13
2.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	15
2.13 ภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลของตัวเร่ง ปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน.....	16
2.14 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน.....	17
2.15 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของผลึกซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาแตกต่างกัน.....	18
2.16 การทดสอบการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน.....	19
2.17 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน.....	19
2.18 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของซีเรียมออกไซด์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศา เซลเซียส.....	21
2.19 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง.....	22
2.20 ภาพกลไกการเกิดรูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกันที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	22

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

2.21 ปริมาณของโดเมนทิลคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างที่ต่างกัน.....	24
2.22 ปริมาณของโดเมนทิลคาร์บอนที่สังเคราะห์โดยการเจือซีเรียมออกไซด์ด้วยโลหะต่างชนิดกัน.....	25
2.23 ภาพโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบส่องผ่านของซีเรียมไฮดรอกไซด์-คาร์บอนที่มีรูปร่างไมโครเฟลทสามเหลี่ยม.....	26
2.24 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนซีเรียมไฮดรอกไซด์-คาร์บอนที่ไม่ได้เติมซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ในการเตรียม.....	26
3.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	30
3.2 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน.....	31
3.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	32
3.4 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	33
3.5 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	33
3.6 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส.....	34
3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	35
3.8 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM.....	35
3.9 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	37
3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	37
3.11 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์.....	38
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	41
4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลหลังการเผาแคลไซน์.....	44
4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอนทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์.....	44
4.4 เทอร์โมแกรมของ CeO ₂ - Urea ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	45
4.5 เทอร์โมแกรมของ CeO ₂ - Precipitation ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน.....	46

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	48
4.7 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	49
4.8 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	49
4.9 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	50
4.10 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	50
4.11 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอนและภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาค.....	50
4.12 ภาพถ่าย TEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	52
4.13 ภาพถ่าย TEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	53
4.14 ภาพถ่าย TEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	53
4.15 ภาพถ่าย TEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	53
4.16 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	54
4.17 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	54
4.18 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	55
4.19 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	55
4.20 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	55

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.21 ภาพ EDS สเปกตรัมของ CeO_2 - Precipitation ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน.....	56
4.22 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตร้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน.....	57
4.26 การหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอนด้วยวิธีของ Tuac's.....	58



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 เป็นต้นมา ทั่วโลกปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้นร้อยละ 90 โดยร้อยละ 78 เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการใช้พลังงานถ่านหินในระบบอุตสาหกรรมต่าง ๆ และที่เหลือเกิดจากการใช้พลังงานในชีวิตประจำวัน เช่น การใช้รถยนต์และการใช้แก๊สหุงต้มในครัวเรือน โดยการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) ซึ่งเป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อนและสภาพอากาศเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นปัญหาหลักที่ได้รับความสนใจอย่างมากทั่วโลก [1] จึงมีการศึกษาการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเชื้อเพลิงหรือสารเคมีอื่น ๆ ที่เป็นประโยชน์

การเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากไดเมทิลคาร์บอเนตถูกนำมาใช้เป็นตัวทำปฏิกิริยา ตัวทำละลายที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (green solvent) ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน และใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันเบนซินที่มีความต้องการใช้ต่อปีถึง 30 ล้านตัน นอกจากนี้ไดเมทิลคาร์บอเนตยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โพลีคาร์บอเนตและไอโซไซยานเนต [2] โดยวิธีการดั้งเดิมที่ใช้ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างฟอสจีน (phosgene) กับเมทานอล (methanol) แต่วิธีการนี้ไม่ถูกใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากความเป็นพิษของฟอสจีน

ปัจจุบันไดเมทิลคาร์บอเนตเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างโพพิลีนคาร์บอเนตกับเมทานอล และจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมทานอล และออกซิเจนผ่านกระบวนการเมทานอลคาร์บอนไดออกไซด์ [3] นอกจากนี้ยังได้มีความพยายามสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวการหลักที่ก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก โดยการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สู่ชั้นบรรยากาศจนหนาแน่นขึ้น ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนได้มากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจะทำให้อุณหภูมิเฉลี่ยของโลกสูงขึ้นส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน โดยในอุตสาหกรรมการแยกแก๊สจากแหล่งแก๊สธรรมชาติจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการนำแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตจะก่อให้เกิดประโยชน์ทั้งในแง่การแก้ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม และยังเป็นการนำแก๊สเสียจากกระบวนการผลิตนำมาใช้ให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด [4] อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงนั้นให้ผลผลิตที่ต่ำมาก

เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลที่ต่ำ ซึ่งการเพิ่มผลผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตสามารถทำได้การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่มีประสิทธิภาพและมีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาที่สูง โดยพบว่าอนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนความร้อนได้สูง มีออกซิเจนในโครงสร้างผลึกและสามารถถ่ายเทออกซิเจนออกไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่ายขึ้น (high oxygen ion conductivity) ที่อุณหภูมิประมาณ 500-800 องศาเซลเซียส จากการที่ผลึกโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์เป็นโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (fluorite) ทำให้อะตอมของออกซิเจนอยู่ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึก จึงทำให้เกิดการถ่ายเทออกซิเจนได้ง่ายและรวดเร็ว ทำให้เกิดช่องว่างของอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างที่จะสามารถหมุนเวียนออกซิเจนไปตามช่องว่างต่าง ๆ และนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น 3+ ได้ จากลักษณะดังกล่าวสมบัติเฉพาะของซีเรียมออกไซด์ จึงได้มีการนำซีเรียมออกไซด์มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง และสารอิเล็กทรอนิกส์ในเชิงอุตสาหกรรม [5]

ในโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาและพัฒนารูปร่างผลึกที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยมุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นซีเรียม(III) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) หรือแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) ทำปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) ต่างชนิดกัน ได้แก่ ยูเรีย (CH_4NO_2) ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$; CTAB) กรดออกซาลิก ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) โซเดียมฟอสเฟตโดเดคะไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน เพื่อให้ได้อนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ โดยจะศึกษาผลของโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาที่มีต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

1.2.2 ศึกษาการตรวจสอบสมบัติทางด้านต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.2 ศึกษาการเตรียมปฏิกิริยานาโนของซีเรียออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.3.2.1 พิจารณาตัวแปรของเงื่อนไขในการสังเคราะห์อันประกอบไปด้วย

(1) ชนิดของตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) คือ ยูเรีย (CH_4NO_2) ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$; CTAB) กรดออกซาลิก ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) และโซเดียมฟอสเฟตโดเดคะไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

(2) ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมฟอสเฟตโดเดคะไฮเดรต (sodium phosphate dodecahydrate; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

(3) อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 120 และ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ

1.3.3 ศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนซีเรียออกไซด์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน

1.3.4 ศึกษาการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติต่าง ๆ ด้วยเทคนิค ดังนี้

1.3.4.1 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

1.3.4.2 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR)

1.3.4.3 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer; TGA)

1.3.4.4 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

1.3.4.5 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM)

1.3.4.6 ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer; UV-Vis)

1.3.5 ทำการวิเคราะห์และอภิปรายผลการทดลอง

1.4 ประโยชน์และผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 ทราบถึงหลักการและวิธีการในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซีเรียออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

1.4.2 สามารถนำข้อมูลจากงานวิจัยนี้ใช้เป็นแนวทางเพื่อเป็นประโยชน์ในการนำอนุภาคนาโนของซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेट



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

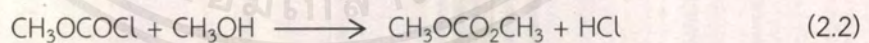
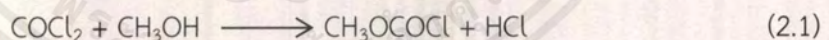
2.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรง

ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) เป็นสารเคมีที่มีการใช้งานในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมเกษตรเคมี รวมทั้งใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซินและช่วยเพิ่มการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ไดเมทิลคาร์บอเนตมีสมบัติเป็นสารประกอบอินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 มีลักษณะเป็นของเหลว ไม่มีสี ไวไฟ มีความเป็นพิษต่ำ เป็นตัวทำละลายที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (green solvent) เนื่องจากมีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพสูง [4]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของไดเมทิลคาร์บอเนต [6, 7]

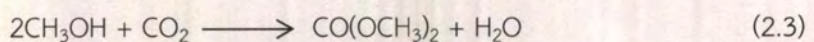
ในอดีตไดเมทิลคาร์บอเนตสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างฟอสจีน (phosgene) กับเมทานอล (methanol) ผ่านกระบวนการเมทิลคลอโรฟอเมต (methyl chloroformate) ดังปฏิกิริยาในสมการที่ 2.1 และ 2.2 แต่วิธีนี้ไม่เป็นที่แพร่หลายเพราะความเป็นพิษของฟอสจีน [3]



วิธีการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตที่นิยมใช้ในปัจจุบันมี 2 กระบวนการ คือ

1. การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
2. การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของยูเรียและเอทิลสไตรคาร์บอเนต

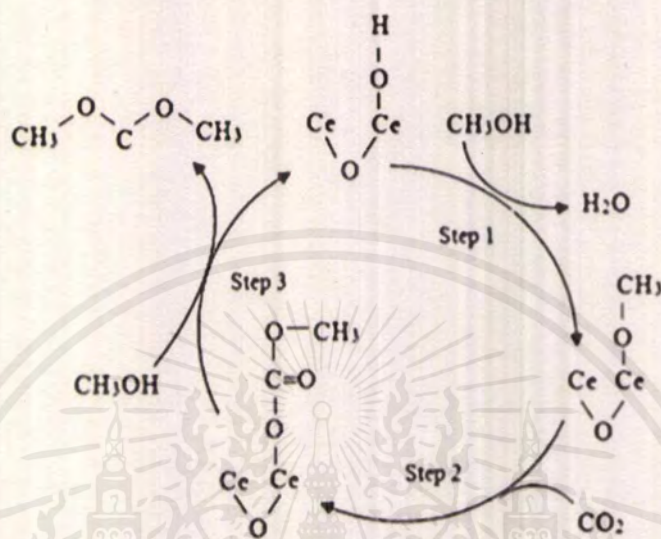
การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรงด้วยปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยมีการศึกษาตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1980 ดังสมการที่ 2.3 [8]



วิธีการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide; CO_2) ควบคู่กับเมทานอลสำหรับการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรง โดยใช้ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถือเป็นแนวทางที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากเป็นการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีที่มีประสิทธิภาพ อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมพร้อมกับเป็นการพัฒนาที่ยั่งยืน [9]



รูปที่ 2.2 แผนภาพการสังเคราะห์ดีเมทิลคาร์บอเนต [10]

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดี่ยวนั้นมีข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม คือ มีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาร้อยละของผลิตภัณฑ์สูงกว่า แต่อุปสรรคที่สำคัญของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก ทั้ง ๆ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีมากมายและยังมีความหลากหลายในการนำมาประยุกต์ใช้ แต่กระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เป็นสิ่งจำเป็น ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ทางออกที่ดีที่สุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม มีลักษณะเป็นของแข็ง มีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของอนุภาคสูง อยู่บนตัวรองรับที่มีความเสถียรสูง ทนต่อสารเคมีและความร้อน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพและความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาดำกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว นอกจากนี้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ประกอบด้วยอะตอมที่ถูกฝังอยู่ด้านในจำนวนมากซึ่งไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรวมต่ำกว่าตัวเร่ง

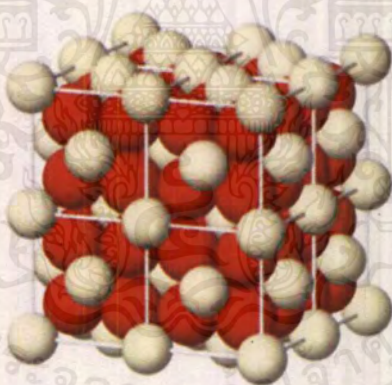
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ ในทางการค้าไม่เพียงแต่ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความจำเพาะสูงเหมือนในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวเท่านั้น แต่ต้องการความสะดวกในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เช่นในกรณีของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม ซึ่งความต้องการนี้จะบรรลุได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กลงสู่ระดับนาโนเมตรหรือเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโน (Nanocatalyst) ซึ่งสามารถเป็นสะพานเชื่อมช่องว่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียวและเนื้อผสม โดยรักษาลักษณะเฉพาะของทั้งสองระบบไว้ [11]

2.3 วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนेट

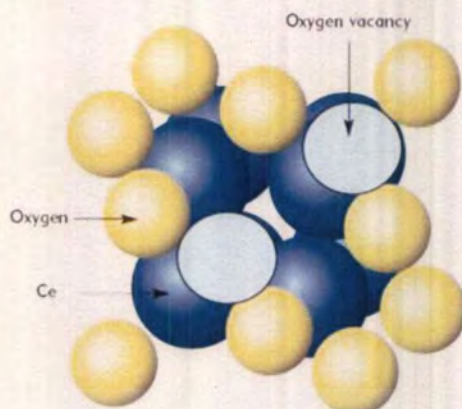
2.3.1 ซีเรียมออกไซด์

ซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide) หรือซีเรีย (ceria) เป็นสารประกอบทางเคมีที่มีสูตร คือ CeO_2 น้ำหนักโมเลกุล 172.11 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น 7.65 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลว 2400 องศาเซลเซียส จุดเดือด 3500 องศาเซลเซียส ลักษณะทั่วไปของซีเรียมออกไซด์ เป็นผงสีเหลืองอ่อน ไม่ละลายน้ำ (water insoluble) และไม่ลุกติดไฟ (non-flammable) มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [5]



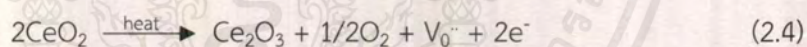
รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของซีเรียมออกไซด์ [12]

ซีเรียมออกไซด์มีค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter) เท่ากับ 5.411 อังสตรอม (JCPDS: 34-0394) โดยทั่วไปซีเรียมมีสถานะของวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence state) อยู่ 2 สถานะ คือ Ce^{3+} และ Ce^{4+} ส่งผลให้เกิดซีเรียมออกไซด์ได้ 2 ชนิด คือ Ce_2O_3 (Ce^{3+}) และ CeO_2 (Ce^{4+}) ซึ่งซีเรียมออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดนี้ มีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์แบบฟลูออไรต์เหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ส่งผลให้การเปลี่ยนสถานะระหว่าง Ce^{3+} และ Ce^{4+} จึงสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของซีเรียมออกไซด์ [13]

โครงสร้างปกติของซีเรียมออกไซด์นั้นจะมีอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในโครงสร้างอย่างสมบูรณ์ กล่าวคือในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบไปด้วยไอออนของ Ce^{4+} อยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ FCC ในขณะที่ไอออนของ O^{2-} จะอยู่ที่ตำแหน่งว่างระหว่างไอออนแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) ทั้ง 8 ช่อง ส่วนช่องว่างระหว่างไอออนแบบออกตะฮีดรอล (octahedral) อีก 4 ช่องที่เหลืออยู่จะไปจับเป็นพันธะ 4 พันธะ กับ Ce^{4+} ดังรูปที่ 2.3 เมื่อมีการเผาสารประกอบของโลหะออกไซด์ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อย จะส่งผลให้ออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้างทำให้เกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งเกิดการรีดิวซ์จาก CeO_2 ไปเป็น Ce_2O_3 ดังสมการ 2.4 [14]



การเกิดช่องว่างของอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างทำให้ซีเรียมออกไซด์สามารถหมุนเวียนออกซิเจนไปตามช่องว่างต่าง ๆ และนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น 3+ จากลักษณะสมบัติเฉพาะดังกล่าวของซีเรียมออกไซด์จึงได้มีการนำซีเรียมออกไซด์นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ใช้ทำเซลล์เชื้อเพลิง และสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ในงานอุตสาหกรรม

ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวางในการใช้สารประกอบซีเรียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกไฮโดรเจนจากสารไฮโดรคาร์บอน โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะใช้เทคโนโลยีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน (nano-sized particles) ของสารประกอบของซีเรียมออกไซด์โดยมีธาตุอื่น ๆ เจือปน (dope) ในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาในการแยกไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้สารประกอบซีเรียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรสามารถช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป (sintering) ทำให้เนื้อวัสดุมีความสม่ำเสมอสูง และมีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานทางด้านสารเร่งปฏิกิริยาได้ดี [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพทั่วไปของซีเรียมออกไซด์

ชื่อ	ซีเรียมออกไซด์
สูตรโมเลกุล	CeO ₂
น้ำหนักโมเลกุล	172.11 g/mol
ลักษณะและสี	ของแข็งสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน
จุดเดือด	3500 °C
จุดหลอมเหลว	2400 °C
ความหนาแน่น	7.65 g/cm ³

2.3.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาร่วม

2.3.2.1 ยูเรีย

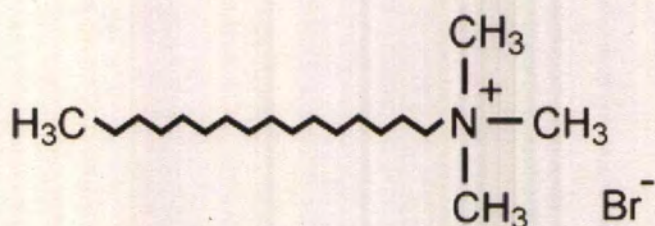
ยูเรีย (urea) เป็นชื่อตาม IUPAC และมีชื่อทั่วไปว่าคาร์บาไมด์ (carbamide) สูตรทางเคมี คือ CH₄NO₂ [16] ดังแสดงในรูปที่ 2.5 มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาว ใช้ทำปุ๋ย สารนี้สามารถละลายในเอทานอล เมทานอล และน้ำได้ สารนี้ไม่ไวไฟเมื่อเกิดเพลิงไหม้จะเกิดควันที่เป็นพิษ [17]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของยูเรีย [18, 19]

2.3.2.2 ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

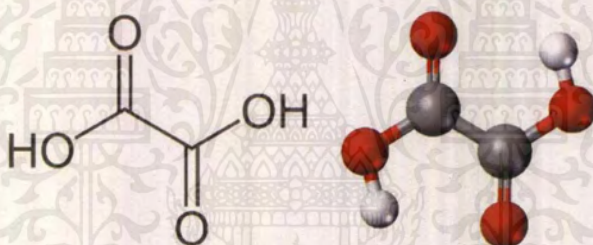
ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetlytrimethylammonium bromide) มีชื่อทั่วไปว่า CTAB สูตรทางเคมี คือ [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br; CTAB [20] ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (cationic surfactant) มักจะพบในผลิตภัณฑ์ยาสีฟันทูมครีมนวดผม และน้ำยาปรับผ้านุ่ม เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นน้ำยาฆ่าเชื้อที่ใช้ในการสกัดดีเอ็นเอ [21]



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ [22]

2.3.2.3 กรดออกซาลิก

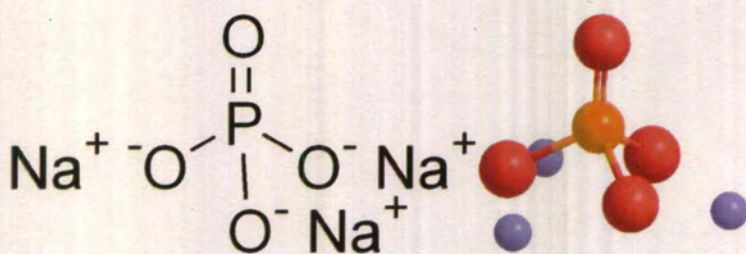
กรดออกซาลิก (oxalic acid) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุล $C_2H_2O_4$ มีโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 กรดออกซาลิกมีลักษณะเป็นผลึกใสไม่มีสี เมื่ออยู่ในรูปของประจุจะเรียกว่า ออกซาเลต (oxalate; $C_2O_4^{2-}$) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี เป็นลิแกนด์ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน [23] ใช้เป็นสารกัดกร่อนไนโอเนียม เป็นสารอโนไดซ์ (anodizing) ที่ใช้ในการหล่อโลหะผสมทองแดง [24]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของกรดออกซาลิก [25, 26]

2.3.4 โซเดียมฟอสเฟต

โซเดียมฟอสเฟต (sodium phosphate) สูตรทางเคมี คือ Na_3PO_4 [27] ดังแสดงในรูปที่ 2.8 เป็นสารยับยั้งการกัดกร่อนที่สามารถพบได้ในผลิตภัณฑ์อาบน้ำและเครื่องสำอาง เป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) และบัฟเฟอร์ในอาหาร สีย้อม ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบเงาเซรามิก สารลดแรงตึงผิว ใช้เป็นสารซักล้างทำความสะอาด [28]

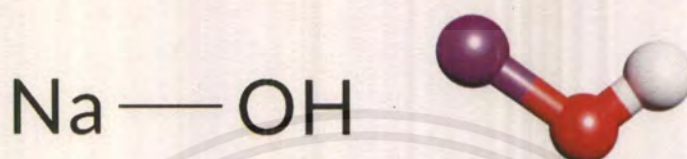


รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของโซเดียมฟอสเฟต [29, 30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) หรือที่รู้จักกันในชื่อโซดาไฟ สูตรทางเคมี คือ NaOH [31] ดังแสดงในรูปที่ 2.9 เป็นของแข็งสีขาว ดูดความชื้นดีมาก ละลายน้ำได้ดี ใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมทำสบู่ เส้นใยเรยอน ใช้ในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวัน [32]



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของโซเดียมไฮดรอกไซด์ [33, 34]

2.4 กระบวนการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

2.4.1 กระบวนการการตกตะกอน

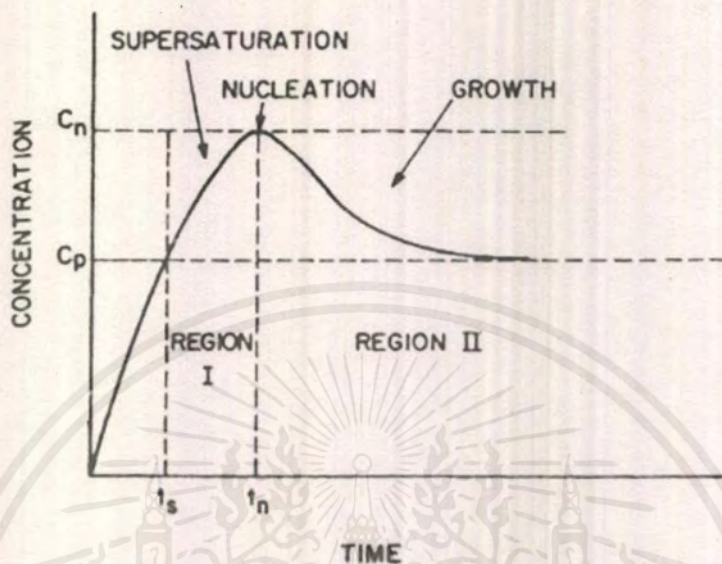
การตกตะกอนสารที่สนใจทำได้โดยเติมตัวตกตะกอน (precipitant) ให้รวมตัวกับสารละลายตัวอย่างแล้วเกิดการตกตะกอนแยกออกมาจากสารละลาย ซึ่งตะกอนที่เกิดขึ้นควรมีค่าการละลายที่ต่ำในสารละลายนั้นหรือไม่ละลายเลย ซึ่งจะทำให้การตกตะกอนจะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ตะกอนที่ได้ควรมีความบริสุทธิ์สูง มีส่วนประกอบทางเคมีถูกต้องและแม่นยำ

การตกตะกอนจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเติมสารตั้งต้นลงในสารละลาย แล้วทำให้สารละลายนั้นกลายเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) กระบวนการต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับ การเกิดตะกอนสามารถอธิบายได้ดังนี้ คือ ไอออน หรือโมเลกุลของสารจำนวนหนึ่งรวมตัวกันเป็นนิวเคลียส (nuclei) กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า นิวเคลียส (nucleation) หลังจากนั้นไอออนของ ตะกอนที่อยู่ในสารละลายเข้าร่วมตัวกับนิวเคลียสที่ผิวด้วยพันธะทางเคมีในทุกทิศทาง ทำให้นิวเคลียส ขยายใหญ่ขึ้น เกิดเป็นอนุภาคคอลลอยด์ (colloidal particles) อนุภาคนี้จะโตขึ้นเป็นตะกอนและ การขยายตัวของอนุภาคคอลลอยด์จะสิ้นสุดลงเมื่อสารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อขนาดตะกอน คือ สภาวะของความเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด นอกจากนั้น ยังมีอิทธิพลตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการตกตะกอน ได้แก่ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารที่ต้องการ ตกตะกอนและตัวตกตะกอน อัตราเร็วของการเติมตัวตกตะกอน และความเป็นกรด-เบสของ สารละลาย เป็นต้น

รูปที่ 2.10 แสดงกลไกการเกิดตะกอนจากสารละลายเกี่ยวข้องกับการเกิดอนุภาค (nucleation) ของแข็งที่มีขนาดเล็ก ๆ เรียกว่า นิวเคลียส (nuclei) และการเติบโต (growth) ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นิวคลีโอเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น สภาวะของการเกิดและการเติบโตของนิวคลีโอขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.10 [35]



รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ละลายในตัวทำละลายที่เวลาต่าง ๆ ซึ่งนำไปสู่การเกิดนิวคลีโอและการเติบโต [36]

การตกตะกอนเป็นกรรมวิธีหนึ่งที่นิยมค่อนข้างแพร่หลายในการเตรียมผลึกหรือสารประกอบโลหะในรูปของแข็ง เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นเครื่องแก้วนั้นค่อนข้างหาง่าย และสามารถเตรียมได้ในสภาพอากาศปกติเนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ส่วนใหญ่ไม่ไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) อย่างไรก็ตามสารประกอบคลอไรด์บางชนิด เช่น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) จะไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมาก หลังจากขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องกรองแยกเอาผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งและกำจัดของเหลวออกไป เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นน้ำ จึงไม่ค่อยเกิดปัญหาต่อสุขภาพของผู้ปฏิบัติงานและสิ่งแวดล้อมแม้จะมีการผลิตในปริมาณที่มาก สารตั้งต้นที่ใช้ในการตกตะกอนส่วนใหญ่เป็นเกลือที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบ เช่น ทินคลอไรด์ ($SnCl_4$) เซอร์โคเนียมซัลเฟต ($Zr(SO_4)_2$) และซิงค์ไนเตรต ($Zn(NO_3)_2$) เป็นต้น สารประกอบจำพวกเกลือละลายน้ำได้ดีที่ค่าความเป็นกรด-เบสหนึ่ง ๆ จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในกรรมวิธีนี้ [36]

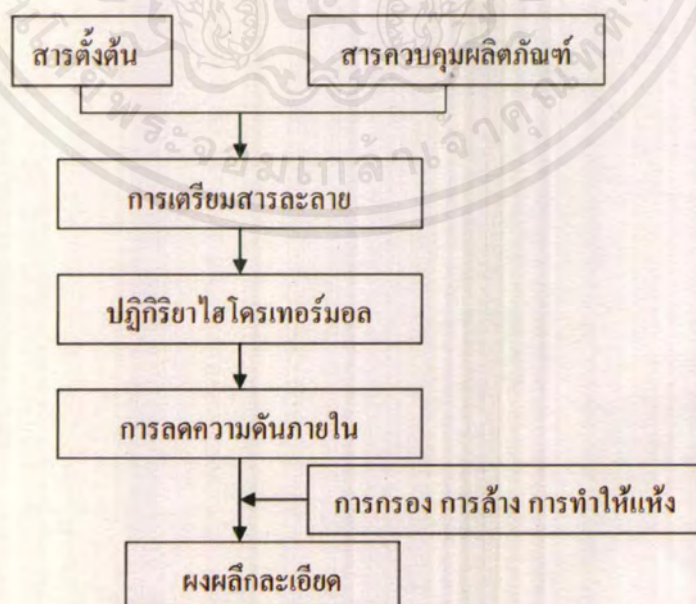
2.4.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal process) เป็นกระบวนการสังเคราะห์ผงหรือสารประกอบผลึกของวัสดุภายใต้การเกิดปฏิกิริยาของสารละลายในน้ำ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้นั้นต้องเกิดขึ้นภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสม จากนั้นจะเกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสร้างผลึกของวัสดุขึ้นมา ซึ่งจะขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวหรือสมบัติทางโครงสร้างและพฤติกรรมของวัสดุเหล่านั้น โดยกระบวนการนี้จะดำเนินอย่างต่อเนื่องด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายภายใต้ภาวะปิดที่อุณหภูมิและความดันสูงตามสภาวะการก่อผลึกที่เหมาะสม ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิที่ใช้ในการก่อผลึก เวลาในการก่อผลึก ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย เป็นต้น [37]

เตรียมผงผลึกหรือสารประกอบโดยกรรมวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะทำภายใต้ความดันสูงถึง 15 เมกะปาสคาล (MPa) หรือประมาณ 150 เท่าของความดันบรรยากาศปกติและอุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 100-350 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่ากรรมวิธีการตกตะกอนและโซลเจล และส่วนใหญ่ไม่จำเป็นต้องนำผลิตภัณฑ์ไปเผาเพื่อให้ได้ออกไซด์ที่ต้องการ ส่วนสารเคมีตั้งต้นสามารถใช้ได้ทั้งอัลคอกไซด์ สารประกอบเกลือของโลหะ โลหะออกไซด์ และไฮดรอกไซด์ เป็นต้น กลไกการเกิดอนุภาคของของแข็งคล้าย ๆ กับกรรมวิธีการตกตะกอนจากสารละลาย คือ การเกิดนิวคลีโอและการเกิดโตของนิวคลีโอเป็นอนุภาคเล็ก ๆ โดยวิธีนี้สารละลายตั้งต้นจะถูกบรรจุในภาชนะปิดทรงกระบอกที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมเรียกว่า หม้อความดัน (autoclave) เนื่องจากความดันข้างในสูงมาก หากวัสดุที่ใช้ไม่แข็งแรงพอจะเกิดการระเบิดได้ ซึ่งมีวาล์วเปิด-ปิดผิวด้านในของหม้อความดันเคลือบด้วยเทฟลอน (teflon) เพื่อป้องกันการกัดกร่อน หลังจากนั้นสารละลายข้างในจะได้รับความร้อน โดยการนำหม้อความดันไปใส่ไว้ในเตาอบหรืออ่างควบคุมความร้อน หรือโดยการใช้ไมโครเวฟ หลังจากปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์จะเปิดวาล์วเพื่อลดความดันลง กรองเอาผงวัสดุออกล้างด้วยน้ำหรือแอลกอฮอล์และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบแห้งดังแสดงในรูปที่ 2.11 [36]



รูปที่ 2.11 แผนผังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์

วิธี	ข้อดี	ข้อเสีย
การตกตะกอน	1. ได้ผงละเอียด (ถ้าอัตราการตกตะกอนต่ำ ในสารละลายที่มีความเข้มข้นเจือจาง	1. วิธีการทำให้แห้งและการเผาแคลไซน์มักทำให้อนุภาคเกาะกันเกิดการรวมตัวเป็นก้อน อาจต้องบดเพื่อให้ได้ผงที่ละเอียดและขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ 2. ต้องแยกตะกอนออกจากสารละลาย
ไฮโดรเทอร์มอล	1. ใช้อุณหภูมิต่ำ การเกาะกลุ่มน้อย 2. ควบคุมองค์ประกอบ โครงสร้าง และสัณฐานวิทยาได้ 3. มีความบริสุทธิ์สูง 4. เครื่องมือและกระบวนการทำได้ง่าย	1. ต้องควบคุมความเป็นกรด-เบส อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา

2.5 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 การสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน (Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂ catalysts of different morphologies)

Srinivas Darbha และคณะ [2] ได้ทำการเตรียมซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างต่างกัน ได้แก่ รูปร่างทรงลูกบาศก์ (Ce-C) รูปร่างแท่งนาโน (Ce-R) รูปร่างทรงกระสวย (Ce-S) และรูปร่างที่ผิดปกติ (Ce-N) โดยได้ทำการศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ที่มีต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ของงานวิจัยฉบับนี้ทำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการตกตะกอนเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างต่างกันในสภาวะที่ต่างกัน ได้แก่

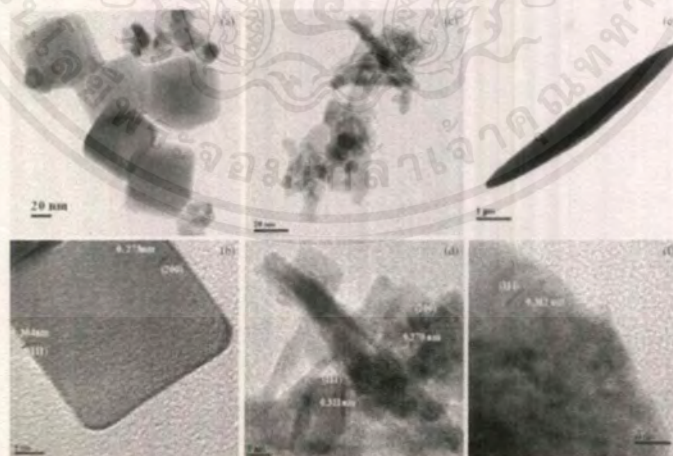
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างทรงลูกบาศก์ (Ce-C) ทำได้โดยนำซีเรียมไนเตรต 1.736 กรัม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 19.2 กรัม ทำการละลายผสมกันในน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที แล้วทำการไฮโดรเทอร์มอลโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็น

เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับ อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแท่งนาโน (Ce-R) จะเตรียมตัวอย่างในสถานะเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างทรงลูกบาศก์ (Ce-C) แต่จะเปลี่ยนอุณหภูมิการให้ความร้อนจาก 180 เป็น 100 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างทรงกระสวย (Ce-S) ทำได้โดยนำซีเรียมไนเตรต 1.042 กรัม และยูเรีย 0.384 กรัม มาทำการละลายผสมกันในน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการไฮโดรเทอร์มอล โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับ อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างผิปกติ (Ce-N) ทำได้โดยซีเรียมไนเตรต 6.31 กรัม มาทำการละลายในน้ำกลั่น 180 มิลลิลิตร เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ลงไปจนกว่าสารละลายจะมีค่าพีเอชเท่ากับ 10 จากนั้นปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนพีเอชเท่ากับ 7 อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยจะได้รูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏดังแสดงในรูปที่ 2.12

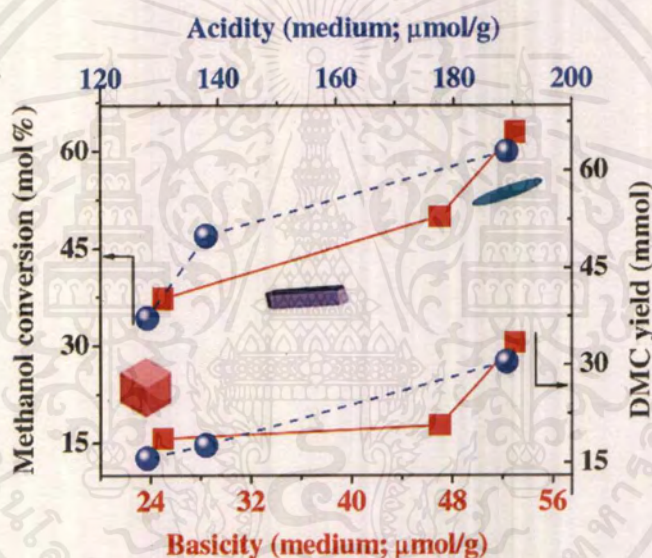


รูปที่ 2.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้:

(a และ b) Ce-C (c และ d) Ce-R และ (e และ f) Ce-S [2]

โดยภาพที่ 2.12a พบว่าซีเรียมออกไซด์รูปทรงลูกบาศก์มีระยะห่างระนาบอยู่ที่ 0.273 นาโนเมตร ซึ่งระนาบส่วนใหญ่ คือ (100) ภาพ 2.12c แสดงซีเรียมออกไซด์รูปแท่งนาโนที่พบระนาบ (111) และ (200) ซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบอยู่ที่ 0.311 และ 0.270 นาโนเมตร ตามลำดับ ภาพ 2.12f แสดงซีเรียมออกไซด์รูปทรงกระสวยมีขนาดใหญ่ มีความยาวอยู่ที่ 3-12 ไมโครเมตร กว้าง 0.8-2.5 ไมโครเมตร และพบระนาบ (111)

จากผลการทดสอบวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (Temperature programmed desorption; TPD) ดังแสดงในรูปที่ 2.13 เพื่อศึกษาดำแหน่งวงวอวที่เป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ซึ่งสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล



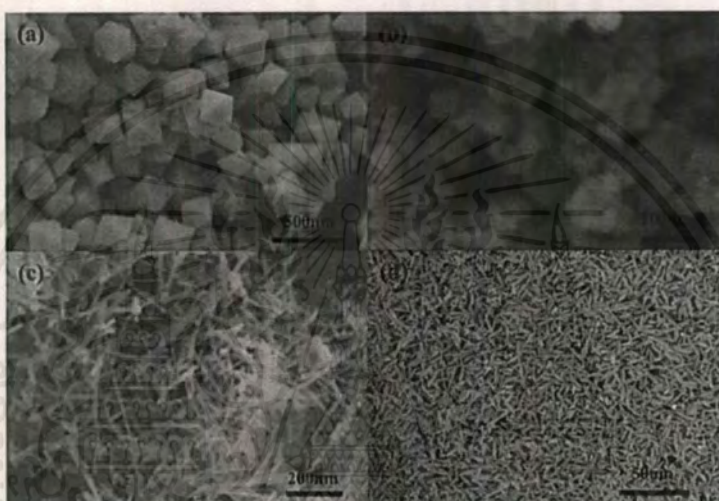
รูปที่ 2.13 ภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน [2]

ผลการทดสอบพบว่า รูปร่างทรงกระสวยมีความสามารถในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลได้ดีที่สุดมากกว่ารูปร่างแบบอื่น ๆ

งานวิจัยฉบับนี้สรุปได้ว่าการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตโดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างที่แตกต่างกัน พบว่ารูปร่างทรงกระสวยมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากรูปทรงกระสวยมีปริมาณตำแหน่งวงวอวกรดและเบสที่มากที่สุดและยังมีระนาบ (111) ซึ่งเป็นระนาบที่มีค่าพลังงานในการดูดซับที่ดีที่สุด

2.5.2 การควบคุมสัณฐานวิทยาของนาโนของซีเรียมออกไซด์ เพื่อใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล (Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol)

Shengping Wang และคณะ [39] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ โดยสังเคราะห์อนุภาคนาโนทั้งหมด 4 รูปร่าง ได้แก่ รูปร่างนาโนทรงแปดหน้า (nanooctahedra) รูปร่างลูกบาศก์นาโน (nanocubes) รูปร่างแท่งนาโน (nanorods) และรูปร่างทรงกระสวย (spindle) ดังแสดงในรูป 2.14



รูปที่ 2.14 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน [39]

การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ของงานวิจัยฉบับนี้ทำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแตกต่างกันในสภาวะที่ต่างกัน ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างนาโนทรงแปดหน้า ทำได้โดยการใช้ซีเรียมไนเตรต 2 มิลลิโมล เป็นสารตั้งต้น จากนั้นเติมโซเดียมฟอสเฟต 0.02 มิลลิโมล ละลายด้วยน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร นำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเทลงหม้อความดันแล้วทำการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาปั่นแยกตะกอนโดยการล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลตามลำดับ อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และเผาแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนสารเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเหลืองอ่อน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างลูกบาศก์นาโน เตรียมโดยใช้ซีเรียมไนเตรต 4 มิลลิโมล และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 480 มิลลิโมล ละลายด้วยน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร นำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที จนได้สารละลายสีม่วง จากนั้นเทลงหม้อความดันแล้วทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาปั่นแยกตะกอนโดยการล้างด้วยน้ำกลั่นและ

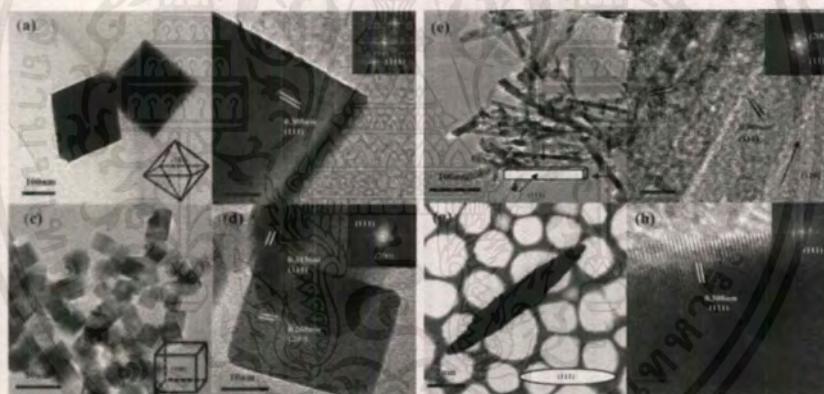
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอทานอลตามลำดับ อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และเผาแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนได้สารสีเหลือง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแท่งนาโนจะเตรียมตัวอย่างในสภาวะเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างลูกบาศก์นาโน แต่จะเปลี่ยนอุณหภูมิการให้ความร้อนจาก 100 เป็น 180 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างทรงกระสวย เตรียมโดยใช้ซีเรียมโนเตรต 2.4 มิลลิโมล และยูเรีย 6.4 มิลลิโมล ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 80 มิลลิลิตร นำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที จนได้สารละลายสีม่วง จากนั้นเทลงหม้อความดันแล้วทำการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาปั่นแยกตะกอนโดยการล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลตามลำดับ อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และเผาแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีสีเหลือง

หลังจากนั้นนำมาตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ พบว่ารูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่ได้ ดังแสดงรูปที่ 2.15

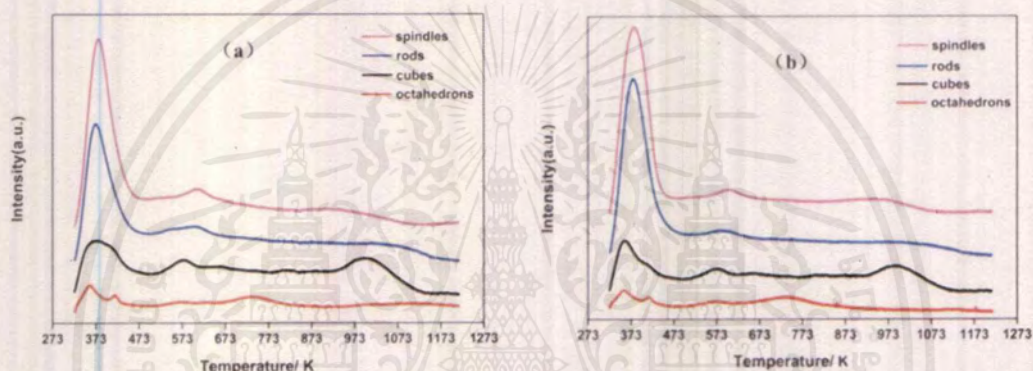


รูปที่ 2.15 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของผลึกซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาแตกต่างกัน: (a และ b) รูปร่างนาโนทรงแปดหน้า (c และ d) รูปร่างลูกบาศก์นาโน (e และ f) รูปร่างแท่งนาโน (g และ h) รูปร่างทรงกระสวย [39]

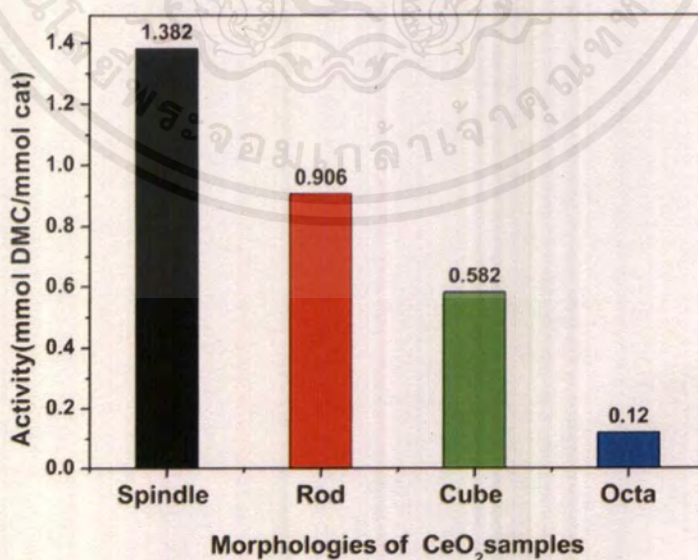
โดยที่รูปที่ 2.15a แสดงภาพของผลึกซีเรียมออกไซด์รูปร่างนาโนทรงแปดหน้า มีความยาวขอบตั้งแต่ 160-280 นาโนเมตร มีพื้นผิวที่เรียบ และเห็นขอบมุมที่ชัดเจน ทำให้เกิดผลึกที่ดี โดยระนาบส่วนใหญ่ คือ (111) รูปที่ 2.15c แสดงภาพของผลึกซีเรียมออกไซด์รูปร่างลูกบาศก์นาโน โดยมีขนาดเกรนตั้งแต่ 20-80 นาโนเมตร ระนาบส่วนใหญ่ คือ (100) รูปที่ 2.15e แสดงภาพผลึกของซีเรียมออกไซด์รูปร่างแท่งนาโน จะพบเห็นจุดบกพร่องบนแท่งนาโนเล็กน้อย และระนาบส่วนใหญ่ คือ (111) พบระนาบ (100) เล็กน้อย รูปที่ 2.15g แสดงภาพของผลึกซีเรียมออกไซด์รูปร่างทรงกระสวย

มีความยาวอยู่ที่ 9.5 นาโนเมตร และความกว้างอยู่ที่ 1.5 นาโนเมตร บริเวณปลายแหลมและมีขอบโค้ง ระบุส่วนใหญ่ คือ (111)

จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ เพื่อศึกษาลักษณะความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ ผลที่ได้ดังแสดงรูปที่ 2.16 พบว่าในรูปที่ 2.16a แอมโมเนีย และรูปที่ 2.16b ทั้งคู่บอกลักษณะอนุภาคนาโนรูปร่างทรงกระสวยสามารถดูดซับแอมโมเนีย และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่ารูปร่างอื่น ๆ รูปที่ 2.17 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอนेट พบว่าอนุภาคนาโนรูปร่างทรงกระสวยสามารถให้ผลิตภัณฑ์ได้มากที่สุด



รูปที่ 2.16 การทดสอบการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน (a) แอมโมเนีย และ (b) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [39]



รูปที่ 2.17 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้สรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่างกันทั้ง 4 แบบ ได้แก่ รูปร่างนาโนทรงแปดหน้า รูปร่างลูกบาศก์นาโน รูปร่างแท่งนาโน และรูปร่างทรงกระสวย มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอนเนตที่ต่างกัน โดยรูปร่างทรงกระสวย มีความสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอนเนตได้ดีที่สุด เนื่องจากทรงกระสวยมีระนาบผลึกเป็น (111) ซึ่งมีค่าพลังงานในการดูดซับสูงสุดและมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด

2.5.3 การควบคุมการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์รูปร่างดอกไม้และการจัดเรียงตัวแบบซ้อนทับของแท่งนาโน โดยใช้ฟอสเฟตช่วยในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Controlled Synthesis of CeO₂ flower-Like and well-Aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal route)

Ranbo Yu และคณะ [40] ได้ทำการศึกษารูปร่างโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยการจัดเรียงตัวเป็นชั้นของแท่งนาโน (nanorod) ซ้อนทับเป็นรูปดอกไม้ (flower like) โดยการสังเคราะห์จะถูกควบคุมโดยการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้น ปริมาณของโซเดียมฟอสเฟต (sodium phosphate; Na₃PO₄) และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ของงานวิจัยนี้ทำโดยการเตรียมซีเรียมไนเตรต ความเข้มข้น 0.025-0.25 โมลาร์ นำมาละลายน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร จากนั้นนำมาปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แล้วผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามความเข้มข้นดังตารางที่ 2.1

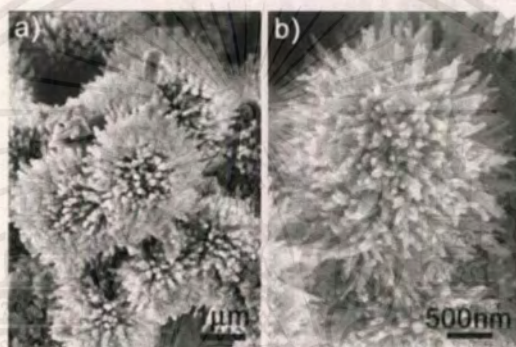
ตารางที่ 2.3 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มอลที่ทำให้ได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ

ตัวอย่าง	[Ce ³⁺] (mol/L)	อุณหภูมิ (°C)	รูปร่าง
1	0.025	220	นาโนทรงแปดหน้า แท่งนาโน
2	0.05	220	แท่งนาโน
3	0.1	140	นาโนทรงแปดหน้า แท่งนาโน
4	0.1	170	แท่งนาโน
5	0.1	220	รูปร่างหอยเม่น
6	0.25	220	รูปร่างดอกไม้

หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง-

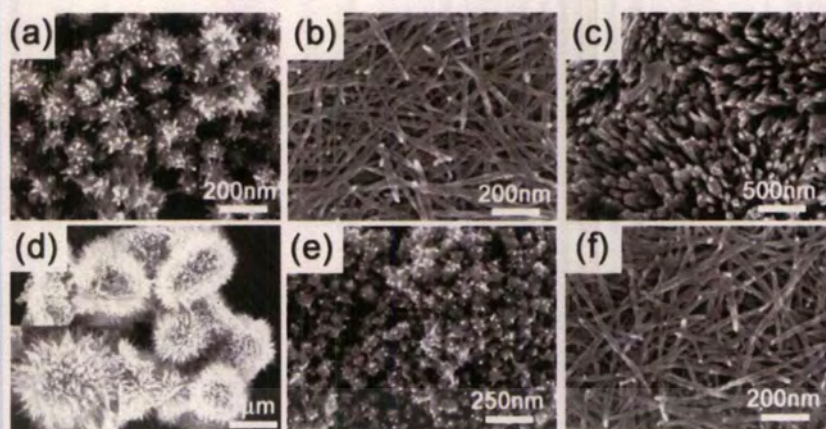
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราดผลที่ได้แสดงในรูป 2.18 พบว่ารูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีรูปร่างคล้ายกับดอกไม้ ที่เกิดจากการเรียงตัวของแท่งนาโน โดยพบว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดที่ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ และทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งนาโนที่เรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นคล้ายดอกไม้ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 20-40 นาโนเมตร และมีความยาวอยู่ที่ 1-2 ไมโครเมตร ใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง จะได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างเหมือนหอยเม่นมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 5-10 นาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วยแท่งนาโนเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 1-2 ไมโครเมตร

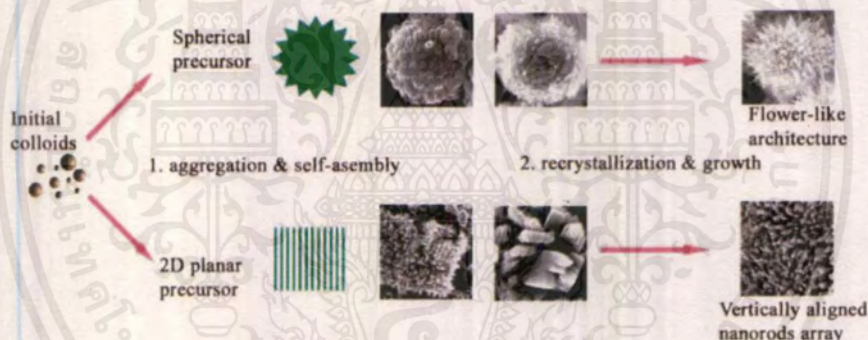


รูปที่ 2.18 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของซีเรียมออกไซด์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส (a) ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ (b) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ [40]

ในงานวิจัยนี้พบว่าสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างซีเรียมออกไซด์ได้โดยการปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดและอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มอล โดยรูปร่างที่เกิดจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ต่างกัน ตั้งแต่ 0.025-0.25 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 2.19 ภาพ 2.19a-d ตามลำดับ และที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 140 และ 170 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 2.19 ภาพ 2.19e-f ตามลำดับ โดยพบว่าที่ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ได้ซีเรียมออกไซด์มีรูปร่างคล้ายดอกไม้มากที่สุด และการเพิ่มอุณหภูมิในการให้ความร้อนจาก 140-220 องศาเซลเซียส ทำให้โครงสร้างนาโนมีรูปร่างคล้ายดอกไม้มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.19 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของซีเรียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (a) 0.025 โมลาร์ (b) 0.05 โมลาร์ (c) 0.1 โมลาร์ (d) 0.25 โมลาร์ ที่ 220 องศาเซลเซียส และที่ (e) 140 องศาเซลเซียส (f) 170 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ [40]



รูปที่ 2.20 ภาพกลไกการเกิดรูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกัน ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [40]

กระบวนการการเจริญเติบโตของนิวเคลียสในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ โดยการจัดเรียงตัวเป็นชั้นของแท่งนาโน ดังแสดงในรูปที่ 2.20 ภาพกลไกการเกิดรูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกัน ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อใส่สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรตและเติมโซเดียมฟอสเฟตจากนั้นทำกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ทำให้เกิดการเจริญเติบโตของผลึกนาโน ซึ่งมีการจับตัวกันตกผลึกเป็นแท่งนาโน และมีการจัดเรียงตัวเป็นรูปร่างต่าง ๆ ตามความเข้มข้นของสารตั้งต้น ส่งผลให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของซีเรียมออกไซด์ออกมาในรูปร่างที่ต่างกัน โดยที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มีรูปร่างหอยเม่น และที่ความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ มีรูปร่างดอกไม้

2.5.4 ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ใช้สำหรับเปลี่ยนเมทานอลและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (Ceria nanostructured catalysts for conversion of methanol and carbon dioxide to dimethyl carbonate)

Jawad Al-Darwish และคณะ [41] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างนาโนแตกต่างกัน 3 รูปร่าง คือ รูปร่างนาโนทรงแปดหน้า (nanooctahedra) รูปร่างแท่งนาโน (nanorods) และรูปร่างลูกบาศก์นาโน (nanocubes) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อใช้ในการเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นไดเมทิลคาร์บอเนต โดยได้ศึกษาผลของการเติมโลหะนิกเกิล คอปเปอร์ โคบอลต์ และแคลเซียม เป็นตัวเจือในซีเรียมออกไซด์

การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ของงานวิจัยฉบับนี้ทำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแตกต่างกันในสภาวะที่ต่างกัน ดังนี้

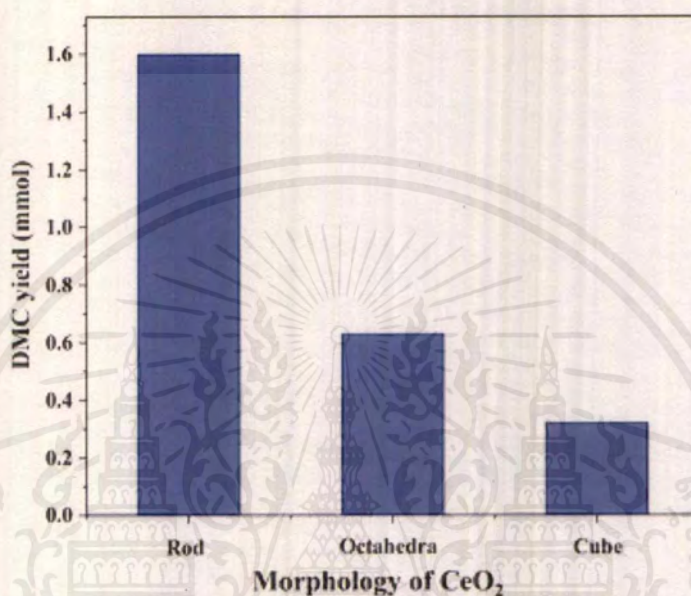
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างนาโนทรงแปดหน้า ทำได้โดยนำซีเรียมไนเตรต 0.868 กรัม และโซเดียมฟอสเฟต 0.003 กรัม ทำการละลายผสมกันในน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที แล้วทำการไฮโดรเทอร์มอล โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับ อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแท่งนาโน ทำได้โดยนำซีเรียมไนเตรต 3 กรัม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6.4 กรัม ทำการละลายผสมกันในน้ำกลั่น 70 มิลลิลิตร ปั่นกวนและนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับ อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างลูกบาศก์นาโน ทำได้โดยนำซีเรียมไนเตรต 0.87 กรัม และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 9.6 กรัม ทำการละลายผสมกันในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ปั่นกวนและนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับ อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

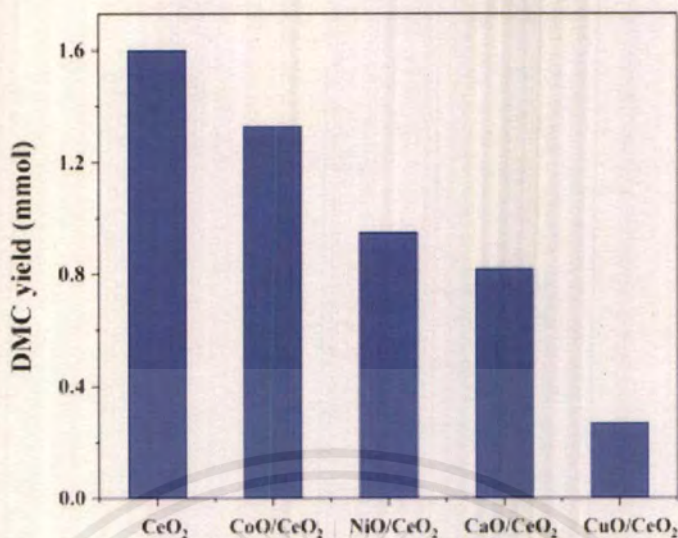
การเตรียมซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะออกไซด์ ทำโดยการเจือโลหะออกไซด์ ได้แก่ นิกเกิลออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์ ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแท่งนาโน โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา จากผลการทดสอบการสังเคราะห์โดเมทิลคาร์บอนेटโดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล จะพบว่ารูปร่างของแท่งนาโน ใช้ได้ดีกว่านาโนทรงแปดหน้า และลูกบาศก์นาโนตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 แสดงให้เห็นว่ารูปร่างแท่งนาโนใช้ในการผลิตโดเมทิลคาร์บอนेटได้ดีที่สุด



รูปที่ 2.21 ปริมาณของโดเมทิลคาร์บอนेटที่สังเคราะห์ได้จากซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างที่ต่างกัน [41]

และผลจากการเจือโลหะออกไซด์เข้าไปในซีเรียมออกไซด์รูปร่างแท่งนาโนเพื่อเป็นตัวช่วยในการผลิตโดเมทิลคาร์บอนेट ดังแสดงในรูป 2.22 พบว่าซีเรียมออกไซด์เจือด้วยโคบอลต์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนโดเมทิลคาร์บอนेटสูงที่สุดโดยได้ผลผลิตมากกว่าการเจือด้วยนิกเกิลออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ แต่ยังมีค่าน้อยกว่าการใช้ซีเรียมออกไซด์แท่งนาโนบริสุทธิ์ โดยที่จากการเจือโลหะออกไซด์แล้วค่าผลผลิตโดเมทิลคาร์บอนेटลดลงเมื่อเทียบกับซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ เนื่องจากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลมาจากการมีระนาบ (111) ซึ่งมีช่องว่างแลตทิซออกซิเจนที่มากกว่าระนาบ (110) และ (100) ดังนั้นเมื่อมีการเจือโลหะออกไซด์จึงทำให้ระนาบเกิดการเปลี่ยนแปลง จึงส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่ง



รูปที่ 2.22 ปริมาณของไดเมทิลคาร์บอนेटที่สังเคราะห์โดยการเจือซีเรียมออกไซด์ด้วยโลหะต่างชนิดกัน [41]

จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่า ในการศึกษาซีเรียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างนาโนแตกต่างกันออกไป 3 รูปร่าง และการเจือโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกัน พบว่าซีเรียมออกไซด์รูปร่างแท่งนาโน ในการใช้ผลิตไดเมทิลคาร์บอนेटนั้นสามารถให้ประสิทธิภาพที่สูงมากกว่ารูปร่างนาโนทรงแปดหน้า และรูปร่างลูกบาศก์นาโน เนื่องจากรูปร่างแท่งนาโนมีระนาบผลึกเป็น (111) ซึ่งมีค่าพลังงานในการดูดซับสูงที่สุด มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด และยังแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างแท่งนาโนซีเรียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ สามารถเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอนेटได้มากกว่าการเจือโลหะลงไป

2.5.5 การสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลึกเดี่ยวซีเรียมออกไซด์รอกไซด์คาร์บอนेटและซีเรียมออกไซด์ไมโครเพลท (Synthesis and characterization of single-crystal Ce(OH)CO₃ and CeO₂ triangular microplates)

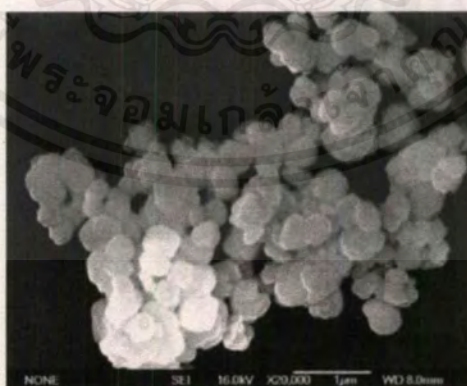
Zhiyan Guo และคณะ [42] ได้ทำการศึกษาวิธีการต่าง ๆ สำหรับสังเคราะห์ผลึกเดี่ยวซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेट (cerium hydroxide carbonate; Ce(OH)CO₃) และซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide; CeO₂) ที่มีรูปร่างแบบเพลทสามเหลี่ยม การสังเคราะห์เริ่มจากนำซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेट 0.005 โมล และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetlytrimethylammonium-bromide; CTAB) 0.01 โมล นำมาละลายในยูเรีย 0.5 โมลาร์ แล้วนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จนได้ตะกอนสีขาวของซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेट จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ซีเรียมออกไซด์ที่มีสีเหลืองอ่อน จากการตรวจลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 2.23 พบว่าซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेटที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างไมโครเฟลทสามเหลี่ยมที่มีความสม่ำเสมอมีมุมเหลี่ยมและมีพื้นผิวที่เรียบ โดยมีความยาวแต่ละด้านอยู่ในช่วง 400 นาโนเมตร – 1.2 ไมโครเมตร ความหนาอยู่ที่ 300-500 นาโนเมตร จากการศึกษาพบว่าซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนสำคัญในการสร้างซีเรียมไฮดรอกไซด์รูปร่างไมโครเฟลทสามเหลี่ยม โดยพบว่าไมโครเฟลทสามเหลี่ยมเติบโตจากอนุภาคที่มีโมเชลของซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และยังเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมที่ช่วยลดแรงตึงผิว ทำให้มีขนาดที่เสถียรและส่งผลให้การเจริญเติบโตของระนาบต่าง ๆ แตกต่างกัน แต่ถ้าไม่มีซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ในระบบจะทำให้รูปร่างที่สังเคราะห์ได้มีทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.23 ภาพ (a) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ (b) กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेटที่มีรูปร่างไมโครเฟลทสามเหลี่ยม [42]



รูปที่ 2.24 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอนेटที่ไม่ได้เติมซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ในการเตรียม [42]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) โดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและจากกระบวนการตกตะกอน โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) ต่างชนิดกัน ซึ่งมีวัตถุประสงค์ และสารเคมีที่ใช้ รวมทั้งวิธีการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

3.1 สารเคมี

- (1) ซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท ACROS ORGANICS
- (2) ยูเรีย (CH_4NO_2) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท CARLO ERBA
- (3) ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$; CTAB) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท ACROS ORGANICS
- (4) กรดออกซาลิก ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท ACROS ORGANICS
- (5) โซเดียมฟอสเฟตโดเดคะไฮเดรต ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท CARLO-ERBA
- (6) แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 บริษัท ACROS ORGANICS
- (7) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) บริสุทธิ์ร้อยละ 98.0 บริษัท CARLO ERBA
- (8) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) บริสุทธิ์ร้อยละ 95.0 บริษัท CARLO ERBA
- (9) น้ำกลั่น (distilled water)
- (10) น้ำปราศจากไอออน (deionized (DI) water)

3.2 วัสดุและอุปกรณ์

- (1) กระจกตวงสารขนาด 100 มิลลิลิตร
- (2) ช้อนตักสารเคมี
- (3) ปีกเกอร์ขนาด 50, 250, 600 และ 1000 มิลลิลิตร
- (4) แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- (5) แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์
- (6) จานเพาะเชื้อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- (7) โกร่งบดสาร
- (8) เครื่องกวนสารเคมี (stirrer)
- (9) หม้อความดัน (autoclave) ขนาด 80 มิลลิลิตร
- (10) หลอดเซนตริฟิวจ์
- (11) เครื่องซังสารเคมีความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- (12) ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- (13) ครุชีเบล
- (14) คีมคีบ
- (15) หลอดหยด (dropper)
- (16) ขวดปรับปริมาตร (volumetric flask)
- (17) ตู้อบสาร
- (18) เตาเผาสาร
- (19) เครื่องปั่นเหวี่ยงตะกอน (centrifuge) รุ่น EBA 20 บริษัท HETTICH
- (20) เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น XRD-6100 บริษัท SHIMADZU
- (21) เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR) รุ่น IR Tracer-100 บริษัท SHIMADZU
- (22) เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric analyzer; TGA) รุ่น Pyris 1 บริษัท Perkin Elmer
- (23) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) รุ่น QUANTA 250 บริษัท FEI
- (24) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) รุ่น TECNAI 20 TWIN บริษัท FEI และรุ่น JEM-400 บริษัท JEOL
- (25) เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer; UV-Vis) รุ่น UV-2600 บริษัท SHIMADZU

3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1) ชั่งผงซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) มาทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วเทสารละลายที่เตรียมได้ ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2) เติมตัวทำปฏิกิริยาร่วมชนิดต่าง ๆ ลงในสารละลายซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต โดยจำนวนโมลและปริมาณของทั้งซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตและตัวทำปฏิกิริยาร่วม แสดงในตารางที่ 3.1

3) ทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

4) นำสารละลายที่ผ่านการปั่นกวนใส่ลงหม้อความดันปริมาตร 80 มิลลิลิตร แล้วนำไปเข้ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

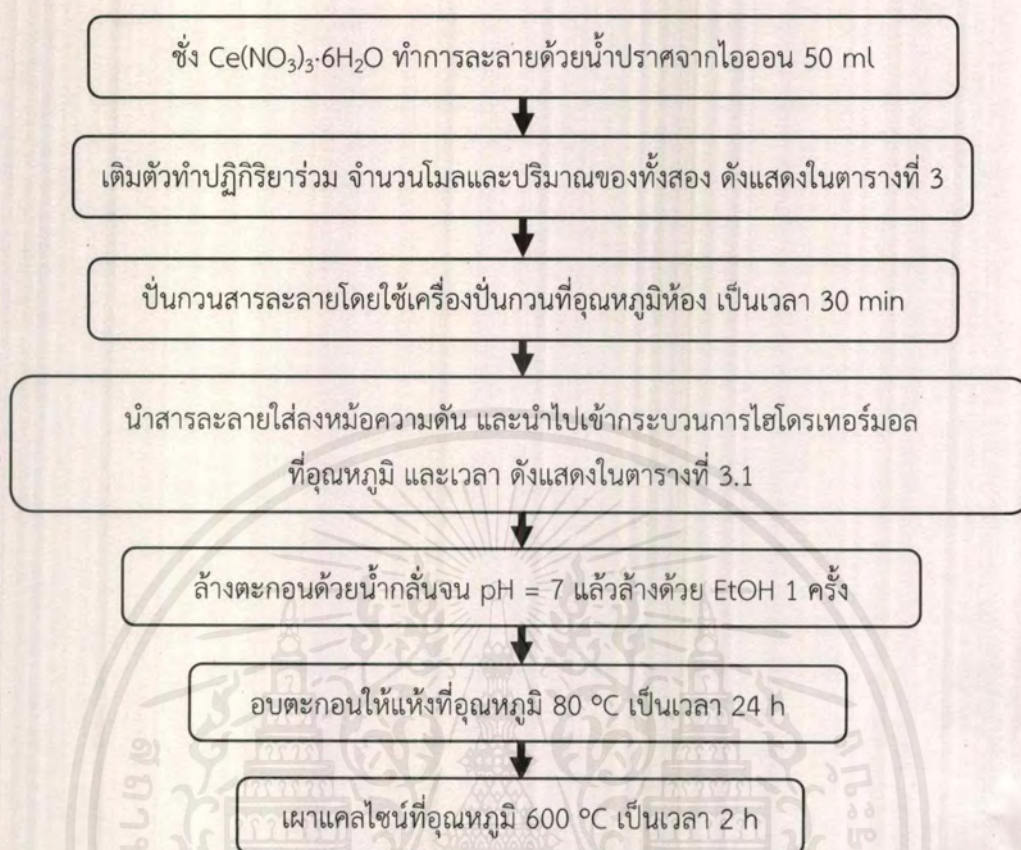
5) นำสารที่ได้มาเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 7

6) ล้างตะกอนด้วยสารละลายเอทานอลจำนวน 1 รอบ

7) นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

8) นำผงที่ได้จากการอบ ไปเผาอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อนขึ้น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ค้างไว้ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อนลง 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

สภาวะ	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		ตัวทำปฏิกิริยาร่วม			สภาวะไฮโดรเทอร์มอล		สภาวะการเผา	
	โมล	ปริมาณ (g)	ชนิด	โมล	ปริมาณ (g)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)
1	0.0024	1.0416	CH ₄ NO ₂	0.0064	0.3840	120	8	600	2
2	0.0024	1.0416	C ₂ H ₂ O ₄	0.0064	0.5760	120	8	600	2
3	0.0024	1.0416	CH ₄ NO ₂ CTAB	0.0064 0.0024	0.3840 0.8736	120	8	600	2
4	0.005	2.1700	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	0.00025	0.0950	220	12	600	2
5	0.0125	5.4250	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	0.000625	2.2375	220	12	600	2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน

1) ชั่งผงแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) จำนวน 5.4800 กรัม มาทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วเทสารละลายลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร

2) เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ลงไปจนกว่าสารละลายจะมีค่าพีเอชเท่ากับ 12 ซึ่งจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 150 มิลลิลิตร

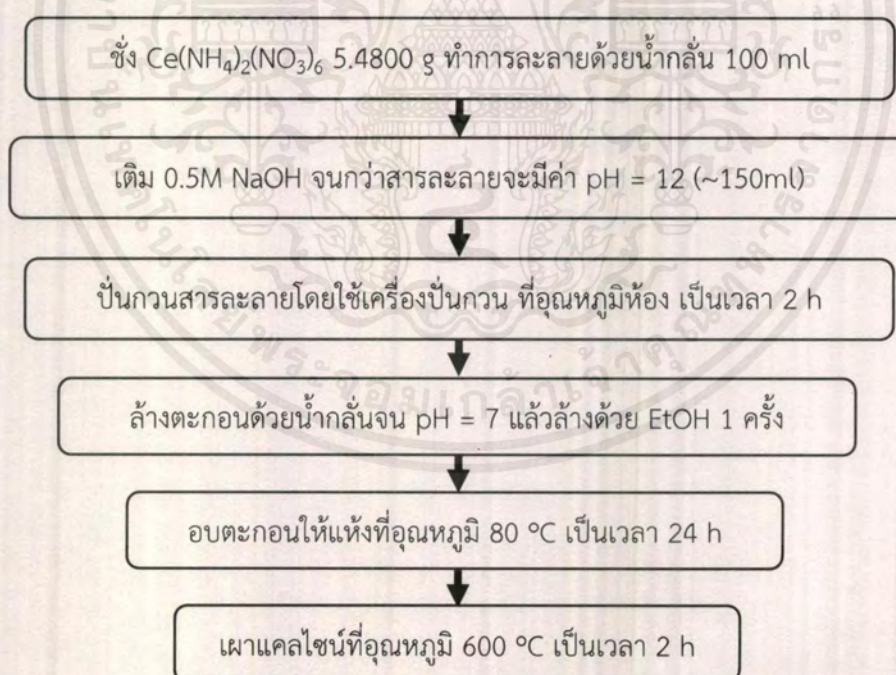
3) ทำการปั่นกวนโดยใช้เครื่องปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4) นำสารที่ได้มาเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 7

5) นำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6) เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อนขึ้น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ค้างไว้ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอัตราการให้ความร้อนลง 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน

3.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) ต่างชนิดกัน และกระบวนการการตกตะกอน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สัณฐานวิทยาและสมบัติในด้านต่าง ๆ ดังนี้

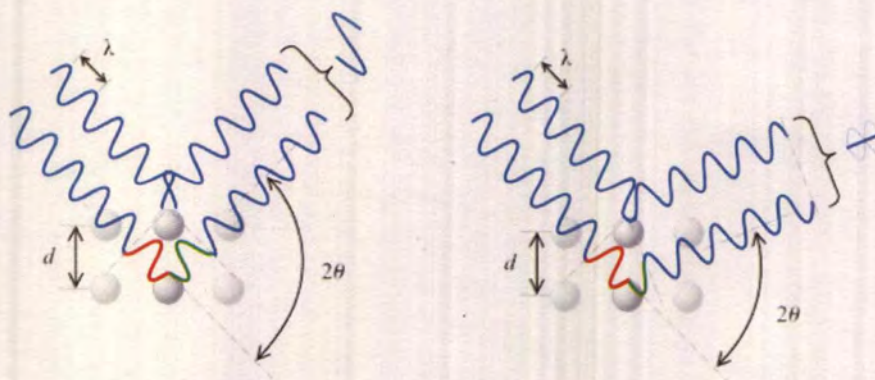
3.4.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยมีจุดตรวจวัดสัญญาณ (detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมอดูลในการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (2θ) ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึก ซึ่งเมื่อทราบค่าระยะนาบผลึก (d-spacing) ที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดและโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง นอกจากนั้นแล้วยังสามารถศึกษาและวิเคราะห์ ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง โดยคำนวณจากกฎของแบรกก์ (Bragg's law) [43] ซึ่งมีสมการดังแสดงในสมการที่ 3.1

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

- เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์
 θ คือ มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก
 n คือ ลำดับการเลี้ยวเบนโดยเป็นเลขจำนวนเต็ม

ในรูปที่ 3.3 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และรูปที่ 3.4 แสดงภาพเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 3.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [44]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [45]

3.4.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล โดยข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างที่ได้เป็นทั้งคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยการให้แสงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กระตุ้นสารตัวอย่าง โดยพันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดกลืนพลังงานที่ค่าความยาวคลื่นหนึ่ง จากนั้นข้อมูลจะถูกประมวลผลโดยคอมพิวเตอร์โดยการใช้สมการเชิงอนุพันธ์ที่เรียกว่า ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม ซึ่งจะคำนวณพลังงานของแต่ละความยาวคลื่นแปรผลออกมาเป็นสเปกตรัม เนื่องจากสารแต่ละชนิดให้สเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่มีอยู่ในฐานข้อมูลเพื่อใช้ในการพิสูจน์และบ่งชี้ชนิดของสารตัวอย่างได้ [46] รูปที่ 3.5 แสดงเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.5 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer; TGA)

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางร่วมกับ DSC, TMA และ DMA TGA จะวัดมวลของตัวอย่างในขณะที่ตัวอย่างถูกทำให้ร้อนขึ้นหรือเย็นลงในบรรยากาศที่กำหนดไว้ การใช้งานหลัก ๆ ของ TGA เพื่อตรวจหาลักษณะเฉพาะของวัสดุที่เกี่ยวกับองค์ประกอบของวัสดุนั้น เครื่อง TGA/DSC ยังให้คุณวัดการเปลี่ยนแปลงด้านความร้อนที่ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของมวล เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว หรือการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งสู่ของแข็งอื่น ๆ

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) ใช้ในการตรวจหาคุณสมบัติเฉพาะของวัสดุทั้งทางด้านกายภาพและด้านเคมีเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปในบรรยากาศที่มีการควบคุมอย่างละเอียด วิธีการดังกล่าวมอบข้อมูลที่มีคุณค่าในการควบคุมคุณภาพ การพัฒนา และการวิจัยการใช้งานในด้านต่าง ๆ รวมถึงเทอร์โมพลาสติก อีลาสโตเมอร์ เทอร์โมเซต โลหะและเซรามิก ตลอดจนการวิเคราะห์หลากหลายประเภทในอุตสาหกรรมเคมี การก่อสร้าง อาหาร และยา เครื่อง TGA/DSC ยังมีประโยชน์อีกมากมายเนื่องจากการรวม TGA เข้ากับ DSC ระบบดังกล่าวสามารถเชื่อมต่อแบบออนไลน์กับเครื่องวิเคราะห์มวลโดยอ่านค่าสเปกตรัม หรือเครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (FT-IR) เพื่อระบุข้อสังเกตทางธรรมชาติของผลผลิตที่เป็นแก๊สซึ่งค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงไปเมื่อรวมกับเครื่องกำเนิดความชื้น ทำให้ระบบนี้สามารถใช้ในการศึกษากระบวนการดูดซับความชื้นได้ [48] รูปที่ 3.6 แสดงเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส



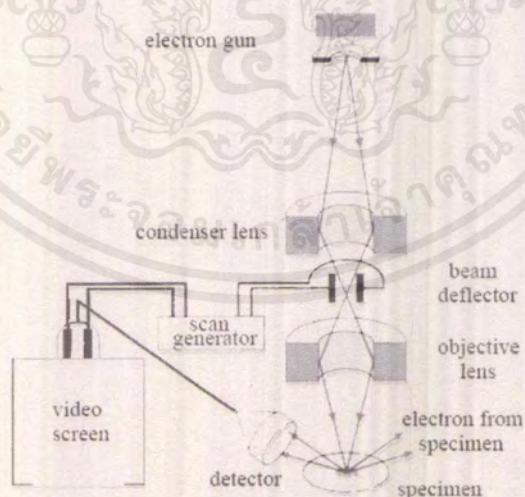
รูปที่ 3.6 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส [49]

3.4.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



รูปที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [50]



รูปที่ 3.8 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM [51]

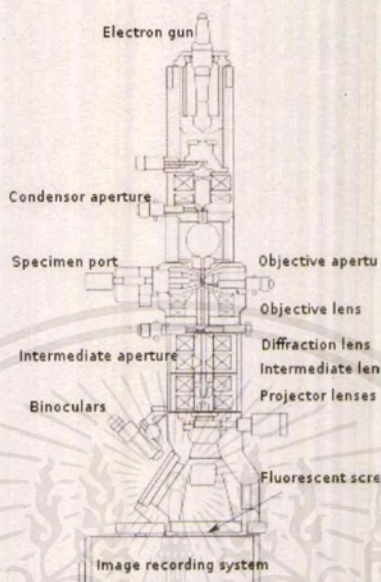
เครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกคราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้ ในรูปที่ 3.7 แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และรูปที่ 3.8 แสดงส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM [51]

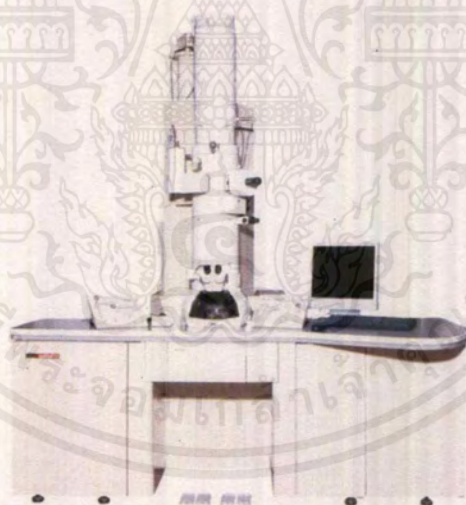
3.4.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ในการศึกษาวัตถุในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยการยิงลำอิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานตัวอย่างที่มีความบางมากน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งลำอิเล็กตรอนที่ทะลุและเลี้ยวเบนผ่านตัวอย่างจะถูกนำมาสร้างเป็นภาพด้วยการโฟกัสและขยายด้วยเลนส์แม่เหล็ก และฉายลงบนฉากรับภาพ เนื่องจากอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้นกว่าแสงมากจึงทำให้กล้อง TEM มีกำลังขยายและความละเอียด (resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงมาก หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นดังแสดงในรูปที่ 3.9 จะอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ชนกับวัตถุที่ต้องการตรวจสอบโดยอาศัยการป้อนพลังงานไฟฟ้าไปยังขดลวดที่เป็นขั้วแคโทดเมื่อพลังงานมากพอ อิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดจะถูกปลดปล่อยออกมา แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนเป็นขั้วประจุไฟฟ้า ทำให้วิ่งเข้าไปหาอนุภาคที่มีขั้วประจุต่างกันเช่นในอากาศ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถวิ่งเข้าไปชนเข้าชิ้นงานตัวอย่างได้ ดังนั้นภายในกล้องจุลทรรศน์จึงเป็นระบบสุญญากาศและจะมีเลนส์รวมแสง (condenser lens) เป็นตัวเพิ่มความเข้มแสง ซึ่งจะใช้เป็นขดลวดพันรอบแท่งเหล็ก เพื่อย่นำให้ทิศทางของลำอิเล็กตรอนอยู่ในทิศทางเดียวกัน ซึ่งจะให้เกิดความเข้มของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น เมื่ออนุภาคหรือลำแสงอิเล็กตรอนสามารถวิ่งไปชนวัตถุหรือชิ้นงาน แสงจะถูกดูดกลืนและลำแสงส่วนที่เหลือจะสามารถทะลุผ่านชิ้นวัตถุไปยังเลนส์วัตถุ (objective lens) หลังจากนั้นทางด้านล่างของเลนส์วัตถุจะมีระบบเลนส์ต่าง ๆ เพื่อแยกการมองออก เป็นสองเส้นทาง ทำให้ได้ภาพเป็น 2 มิติโดยฉากรับฟลูออเรสเซนส์ (fluorescence screen) เป็นฉากรับภาพ โดยความเข้มของภาพจะขึ้นอยู่กับค่าเลขอะตอมของวัตถุที่ถูกแสงอิเล็กตรอนส่อง รูปที่ 3.10 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ความละเอียดของ TEM ถูกจำกัดเป็นส่วนใหญ่โดยความผิดปกติแบบทรงกลม (spherical aberration) (การหักเหของแสงตามขอบเลนส์) แต่รุ่นใหม่ของตัวแก้ความผิดปกติสามารถเอาชนะการผิดปกติแบบทรงกลมเหล่านั้นได้เพื่อเพิ่มความละเอียด การแก้ไขด้วยฮาร์ดแวร์ของความผิดปกติแบบทรงกลมสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนความละเอียดสูงแบบส่องผ่าน (high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)) สามารถผลิตภาพที่มีความละเอียดต่ำกว่า 0.5 อังสตรอม และสามารถกำหนด

ตำแหน่งของอะตอมภายในวัสดุได้ทำให้ HRTEM เป็นเครื่องมือสำคัญสำหรับการวิจัยและการพัฒนา
ด้านนาโนเทคโนโลยี [52]



รูปที่ 3.9 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [51]



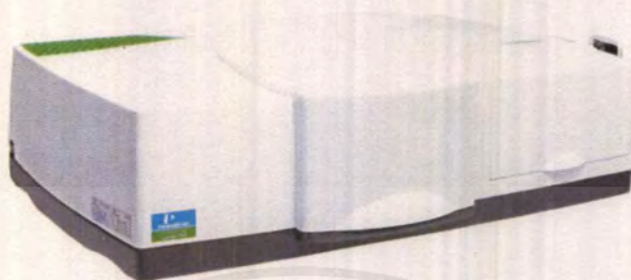
รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [52]

3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer; UV-Vis)

ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้ม
(intensity) ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งมีช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโน-
เมตร ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างซึ่งต้องสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ รูปที่ 3.11 แสดงภาพเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์



รูปที่ 3.11 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [53]

คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสาร เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ และสามารถหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy; E_g) ดังแสดงในสมการที่ 3.2 ได้โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสง (A) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient; α) โดยใช้สมการของ Beer-Lambert

$$\alpha = (2.303)A/l \quad (3-2)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} J.s)

ν คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (s^{-1})

l คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 cm

เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนออกมาแล้ว จึงนำไปสร้างกราฟระหว่างค่า $h\nu$ ในแกน X และ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ในแกน Y จะได้กราฟแล้วทำการลากเส้นสัมผัสกับกราฟในบริเวณที่มีความชันของกราฟมีค่ามากที่สุดมาตัดกับแกน X จะทำให้ทราบถึงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) โดยเมื่อวัสดุมีโครงสร้างต่างกันจะส่งผลโดยตรงต่อค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทำให้สามารถบอกถึงความเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้จากการเปลี่ยนแปลงของค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของวัสดุแต่ละชนิดได้ [54]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของอนุภาคซีเรียมออกไซด์จากการสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ เพื่อใช้เปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate; DMC) โดยตรง จากการเตรียมซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรตกับตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) ต่างชนิดกัน ได้แก่ ยูเรีย ยูเรียกับซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ กรดออกซาลิก โซเดียมฟอสเฟตที่ใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นต่างกันว่า 0.1 กับ 0.25 โมลาร์ ส่วนกระบวนการการตกตะกอนใช้สารตั้งต้นแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ที่ทำการปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และนำสารที่ได้ทั้งหมดไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงสภาวะในตารางที่ 4.1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางกายภาพดังแสดงในภาคผนวก ก

ตารางที่ 4.1 สภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

สภาวะ	ตัวอย่าง	สารตั้งต้น	ตัวทำปฏิกิริยาร่วม	กระบวนการ
		ชนิด	ชนิด	
1	CeO ₂ - Urea	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	CH ₄ N ₂ O	
2	CeO ₂ - Urea + CTAB	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	CH ₄ N ₂ O CTAB	ไฮโดรเทอร์มอล
3	CeO ₂ - Oxalic acid	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	C ₂ H ₂ O ₄	
4	CeO ₂ - Na ₃ PO ₄ 0.1 M	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.1 M	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	
5	CeO ₂ - Na ₃ PO ₄ 0.25 M	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.25 M	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	
6	CeO ₂ - Precipitation	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	NaOH	ตกตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

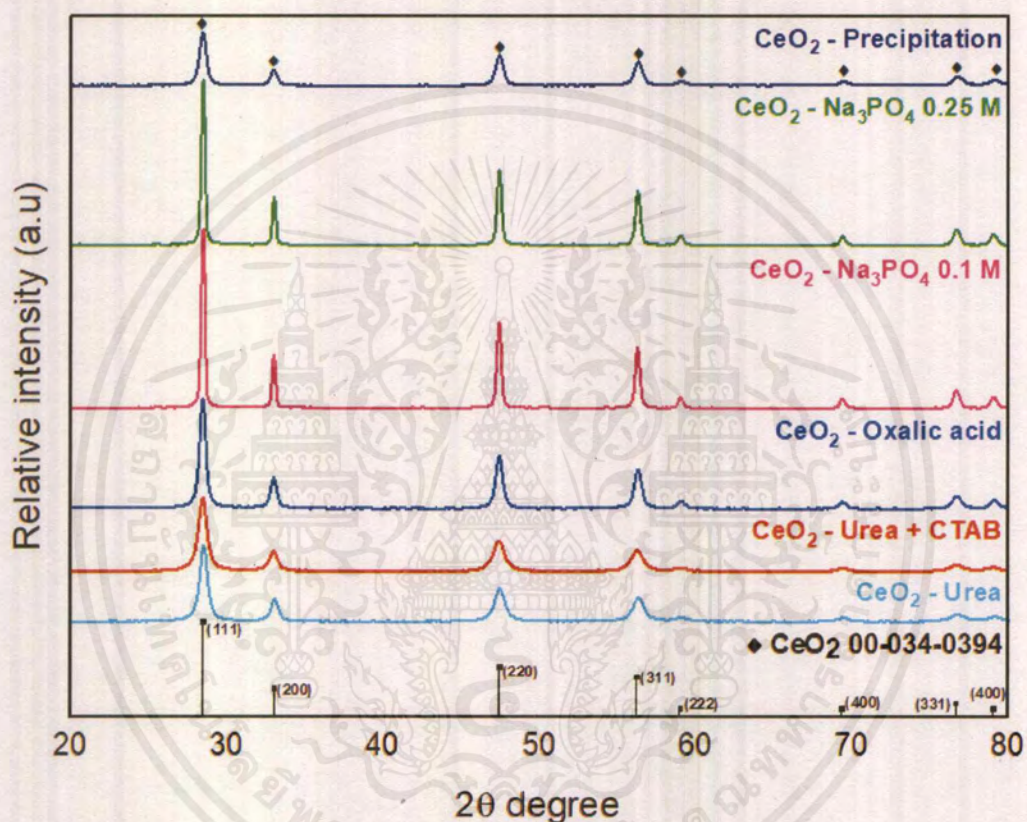
4.1 การสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

4.1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกและหมู่ฟังก์ชัน

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry; XRD) ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทั้ง 6 ตัวอย่าง โดยเริ่มจากตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่ไซยูเรียเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม ($\text{CeO}_2 - \text{Urea}$) พบพิกเอกลักษณะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.52, 33.05, 47.45, และ 56.31 ซีเรียมออกไซด์ที่ไซยูเรียกับซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม ($\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$) พบพิกเอกลักษณะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.53, 33.07, 47.47 และ 56.33 ซีเรียมออกไซด์ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม ($\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$) พบพิกเอกลักษณะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.51, 33.04, 47.45 และ 56.31 ซีเรียมออกไซด์ที่ใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมและสารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ($\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M) พบพิกเอกลักษณะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.54, 33.07, 47.46 และ 56.32 ซีเรียมออกไซด์ที่ใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมและสารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ($\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M) พบพิกเอกลักษณะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.54, 33.08, 47.47 และ 56.33 และซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการการตกตะกอน ($\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$) พบพิกเอกลักษณะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2-theta ที่ 28.52, 33.05, 47.45 และ 56.32 ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนในข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 , JCPDS เลขที่ 00-034-0394) ที่ 28.55, 33.08, 47.48 และ 56.33 ซึ่งตรงกับการเลี้ยวเบนของระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด คือ ซีเรียมออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure)

จากการคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์ (lattice constant) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าค่าเฉลี่ยขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด มีค่าอยู่ในช่วง 5.4120-5.4151 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่รายงานในไฟล์ข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 , JCPDS เลขที่ 00-034-0394) ที่มีค่าเป็น 5.4113 Å นอกจากนี้ได้ทำการคำนวณขนาดผลึก

(crystallize size) โดยคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) วิธีคำนวณแสดงในภาคผนวก ค ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าค่าเฉลี่ยขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีค่าที่แตกต่างกัน ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 13.39–40.02 นาโนเมตร โดยในตัวอย่าง $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 และ 0.25 M ในการสังเคราะห์โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาร่วมโซเดียมฟอสเฟต พบว่ามีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น อาจเป็นเพราะการเติมโซเดียมฟอสเฟตส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกมากขึ้น



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

ตารางที่ 4.2 ขนาดของหน่วยเซลล์ (lattice constant) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

สภาวะ	ตัวอย่าง	ขนาดของหน่วยเซลล์ (Å)				
		(111)	(200)	(220)	(311)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
1	CeO ₂ – Urea	5.4162	5.4160	5.4150	5.4142	5.4151 \pm 0.0009
2	CeO ₂ – Urea + CTAB	5.4161	5.4171	5.4143	5.4138	5.4154 \pm 0.0016
3	CeO ₂ – Oxalic acid	5.4137	5.4131	5.4123	5.4122	5.4128 \pm 0.0007
4	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.1 M	5.4129	5.4129	5.4133	5.4132	5.4131 \pm 0.0002
5	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.25 M	5.4120	5.4113	5.4122	5.4124	5.4120 \pm 0.0005
6	CeO ₂ – Precipitation	5.4161	5.4163	5.4144	5.4134	5.4151 \pm 0.0014

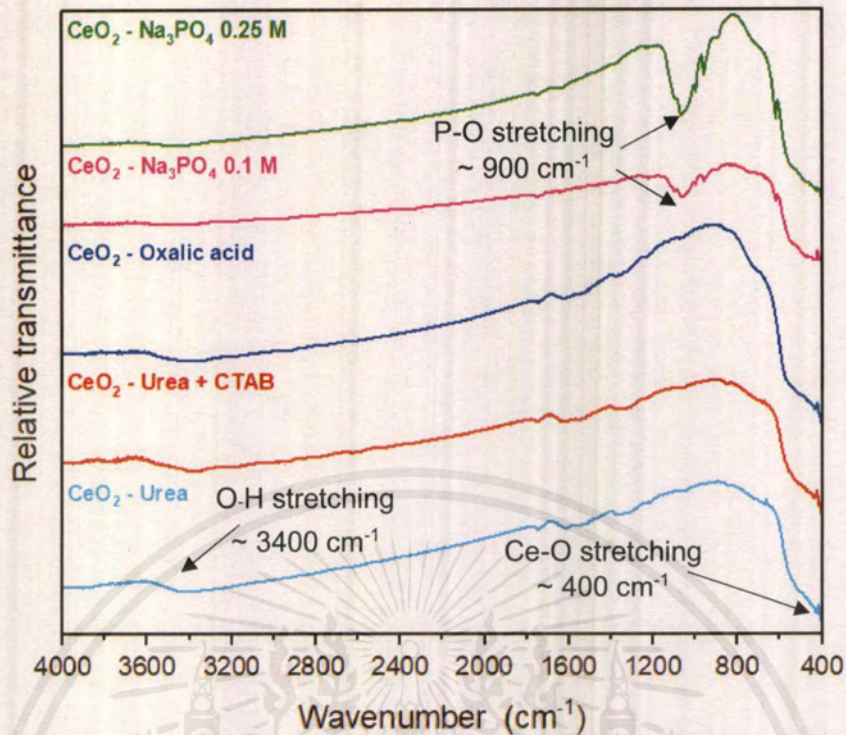
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึก (crystallize size) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

สภาวะ	ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)				
		(111)	(200)	(220)	(311)	ค่าเฉลี่ย \pm SD
1	CeO ₂ – Urea	12.91	13.96	10.98	10.67	13.92 \pm 2.09
2	CeO ₂ – Urea + CTAB	13.59	14.58	12.00	11.37	13.39 \pm 1.47
3	CeO ₂ – Oxalic acid	18.51	19.37	18.38	18.10	18.59 \pm 0.55
4	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.1 M	40.31	43.51	38.02	38.24	40.02 \pm 2.55
5	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.25 M	39.04	43.38	35.38	35.70	38.38 \pm 3.73
6	CeO ₂ – Precipitation	16.50	16.97	16.21	16.30	16.49 \pm 0.34

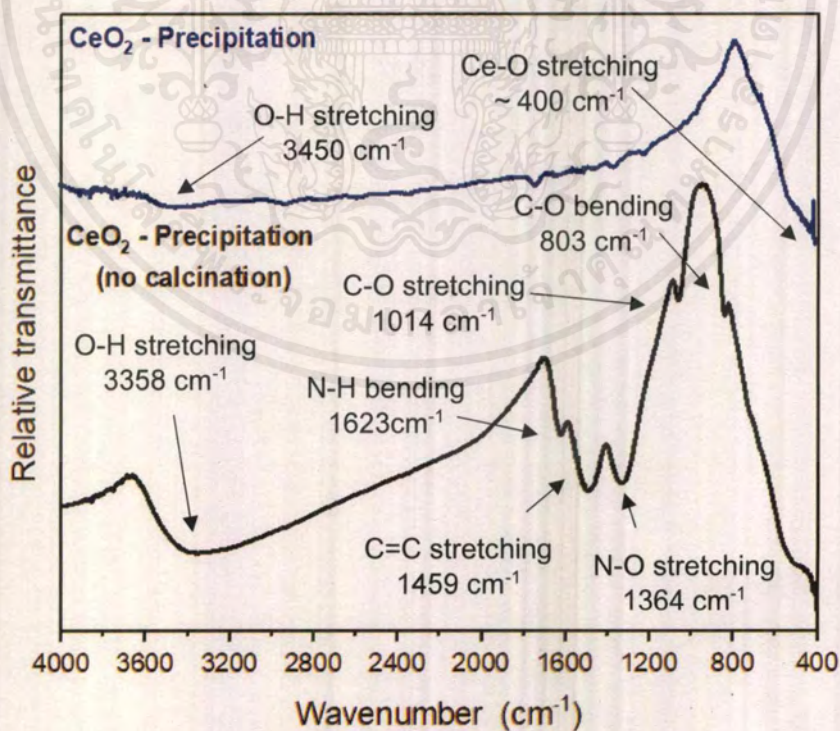
จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometry; FT-IR) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทั้ง 5 ตัวอย่าง ได้แก่ CeO₂ – Urea CeO₂ – Urea + CTAB CeO₂ – Oxalic acid CeO₂ – Na₃PO₄

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.1 M และ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M ผลดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่ามีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ที่เหมือนกัน คือ มีการสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ Ce-O ที่ช่วงประมาณ 400 cm^{-1} [55] และพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ที่ช่วงประมาณ 3400 cm^{-1} ที่แสดงถึงน้ำที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่าง $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M และ 0.25 M มีช่วงการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นมานอกเหนือจากตัวอย่างอื่น โดยมีการสั่นแบบยืดหดของพันธะ P-O ที่ช่วงประมาณ 900 cm^{-1} [56] ซึ่งอาจเกิดจากฟอสเฟตไอออน (PO_4^{3-}) ที่เหลืออยู่เนื่องจากการล้างตะกอนไม่สะอาด [57] หรืออาจเกิดจากการมีวัฏภาคซีเรียมฟอสเฟต (CePO_4) ที่ไม่สลายตัวหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส [58] รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการการตกตะกอนทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ของตัวอย่าง $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ พบว่ามีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ที่แสดงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ce-O ที่ช่วงประมาณ 400 cm^{-1} และพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ที่ช่วงประมาณ 3400 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบอีกว่าตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์มีช่วงการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นมานอกเหนือจากหลังเผาแคลไซน์ โดยมีการสั่นแบบบิดงอ (bending) ของพันธะ C-O ที่ช่วง 803 cm^{-1} มีการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ที่ช่วง 1014 cm^{-1} มีการสั่นแบบยืดหดของ C=C ที่ช่วง 1495 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการแทรกตัว (intercalation) ของสารประกอบ C-O (C-O species) จากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ในระหว่างการทำปฏิกิริยาการตกตะกอน [59] มีการสั่นแบบยืดหดของพันธะ N-O ช่วง 1364 cm^{-1} และมีการสั่นแบบบิดงอของพันธะ N-H ช่วง 1623 cm^{-1} [55] ที่เกิดขึ้นเนื่องจากองค์ประกอบของสารตั้งต้น คือ แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ($(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$)



รูปที่ 4.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลหลังการเผาแคลไซน์

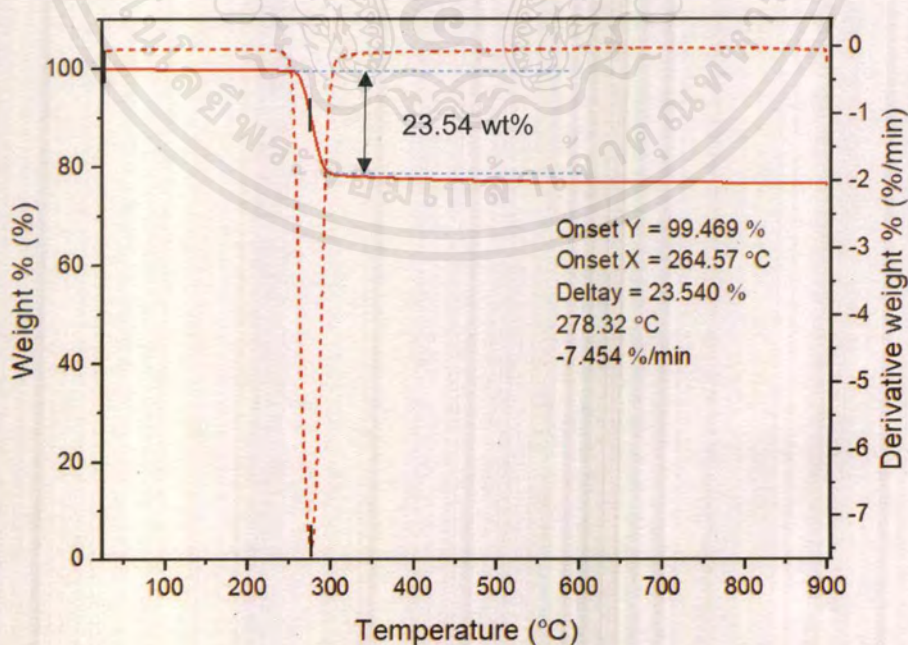


รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอนทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

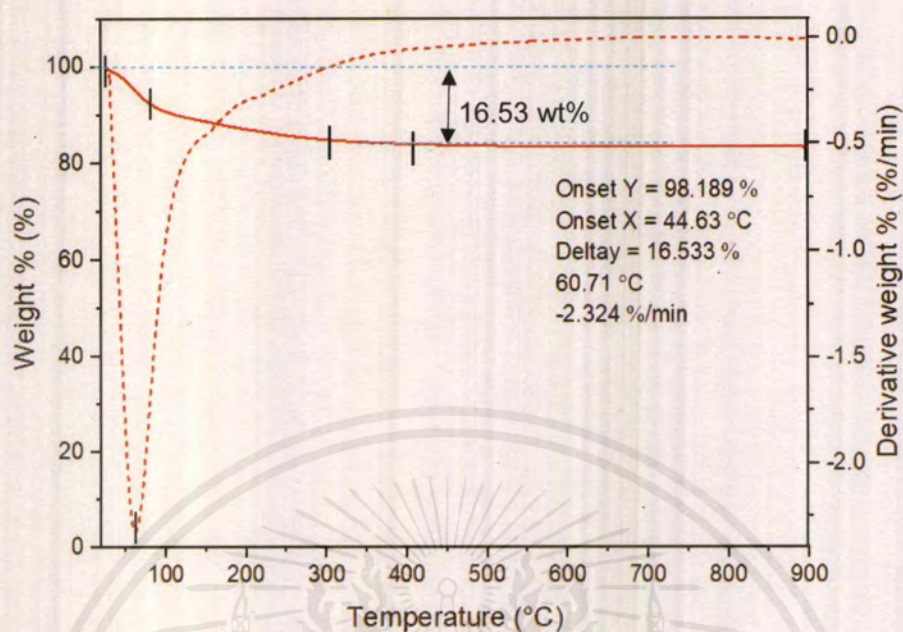
4.1.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก

จากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารภายใต้ อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลก่อนการเผาแคลไซน์ ผล ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าตัวอย่าง CeO_2 - Urea ที่ใช้ยูเรียเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม แสดงให้เห็นว่าที่ อุณหภูมิ 25–150 องศาเซลเซียส มีน้ำหนักของสารตัวอย่างหายไปเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการ สลายตัวของน้ำที่อยู่บนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยมีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดที่อุณหภูมิ 278.32 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำหนักไปร้อยละ 23.54 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของน้ำในโครงสร้าง และสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของซีเรียมไฮดรอกไซด์-คาร์บอเนต ($\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$) เปลี่ยนไปเป็นซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) [60] โดยน้ำหนักสารตัวอย่างเริ่ม คงที่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และคงที่ไปจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ส่วนตัวอย่าง CeO_2 - Precipitation ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอนก่อนการเผาแคลไซน์ ผลดังแสดง ในรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 60.71 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุด โดย สูญเสียน้ำหนักไปร้อยละ 16.53 ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวของน้ำและไฮเดรตออกไซด์ [61] โดย น้ำหนักสารตัวอย่างเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และคงที่ไปจนถึงอุณหภูมิ 900 องศา-เซลเซียส



รูปที่ 4.4 เทอร์โมแกรมของ CeO_2 - Urea ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 เทอร์โมแกรมของ CeO_2 - Precipitation ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน

4.1.3 การศึกษาสัณฐานวิทยา

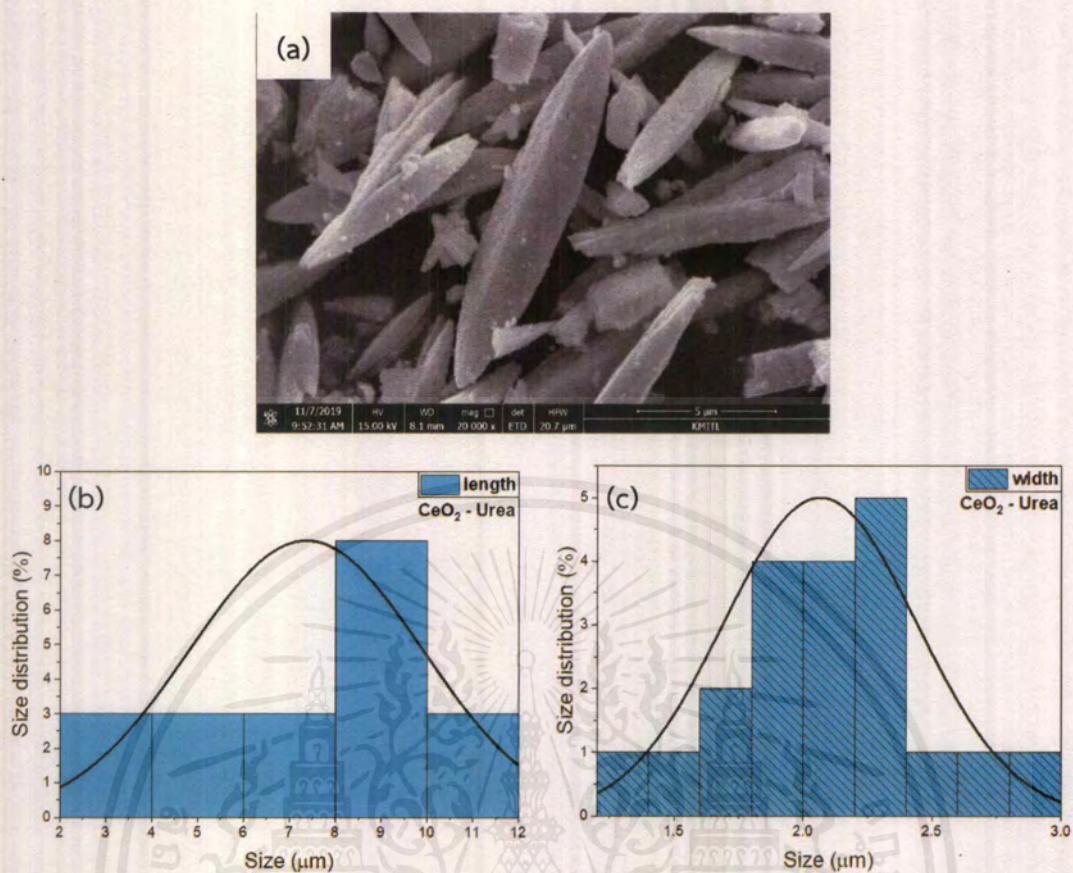
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ซึ่งผลและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.6–4.10 และตารางที่ 4.4 พบว่า CeO_2 - Urea ที่ใช้ยูเรียเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม มีรูปร่างเป็นแบบกระสวย (spindles) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shengping W. และคณะ [39] เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดอนุภาคในแนวยาวอยู่ในช่วง 2.00–12.00 ไมโครเมตร โดยมีความยาวเฉลี่ยเป็น 7.36 ± 2.54 ไมโครเมตร และอนุภาคในแนวกว้างอยู่ในช่วง 1.20–3.00 ไมโครเมตร โดยมีความกว้างเฉลี่ยเป็น 2.07 ± 0.37 ไมโครเมตร CeO_2 - Urea + CTAB ที่ใช้ยูเรียกับซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม มีรูปร่างเป็นแบบกระสวย ซึ่งแตกต่างจากที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ Zhiyan G. และคณะ [42] ที่มีรูปร่างแบบแผ่นสามเหลี่ยม (triangular microplates) เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดกระจายตัวในแนวยาวอยู่ในช่วง 2.00–14.00 ไมโครเมตร โดยมีความยาวเฉลี่ยเป็น 7.85 ± 2.62 ไมโครเมตร และขนาดกระจายตัวในแนวกว้างอยู่ในช่วง 1.4–3.4 ไมโครเมตร โดยมีความกว้างเฉลี่ยเป็น 2.13 ± 0.50 ไมโครเมตร CeO_2 - Oxalic acid ที่ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม มีรูปร่างเป็นทรงแท่ง (nanorod) เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม

Image J พบว่ามีขนาดกระจายตัวในแนวยาวอยู่ในช่วง 0.50–3.50 ไมโครเมตร โดยมีความยาวเฉลี่ยเป็น 1.70 ± 0.61 ไมโครเมตร และขนาดกระจายตัวในแนวกว้างอยู่ในช่วง 0.30–1.00 ไมโครเมตร โดยมีความกว้างเฉลี่ยเป็น 0.57 ± 0.19 ไมโครเมตร $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M ที่ใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมและใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมเกาะกลุ่มกัน เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.2–0.5 ไมโครเมตร โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเป็น 0.30 ± 0.08 ไมโครเมตร $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M ที่ใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมและใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมเกาะกลุ่มกัน เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.20–0.50 โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเป็น 0.28 ± 0.07 รูปที่ 4.11 การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน พบว่า $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ มีรูปร่างอนุภาคนาโนเกาะกลุ่มกันโดยไม่สามารถวัดขนาดอนุภาคได้ เนื่องจากมีอนุภาคที่เล็กมาก

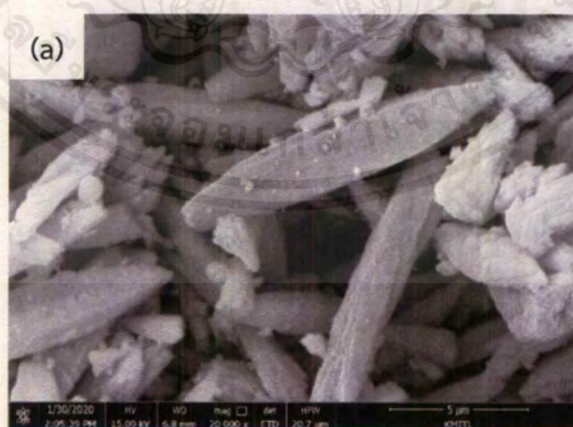
ตารางที่ 4.4 รูปร่างและขนาดอนุภาคของซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน ที่วิเคราะห์ผลได้จากภาพเทคนิค SEM

สภาวะ	ตัวอย่าง	รูปร่าง	ขนาด (μm)	
			ความยาว	ความกว้าง
1	$\text{CeO}_2 - \text{Urea}$	กระสวย	7.36 ± 2.54	2.07 ± 0.37
2	$\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$	กระสวย	7.85 ± 2.62	2.13 ± 0.50
3	$\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$	ทรงแท่ง	1.70 ± 0.61	0.57 ± 0.19
4	$\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M	ทรงกลมเกาะกลุ่มกัน	0.30 ± 0.08	
5	$\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M	ทรงกลมเกาะกลุ่มกัน	0.28 ± 0.07	
6	$\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$	นาโนเกาะกลุ่มกัน	-	

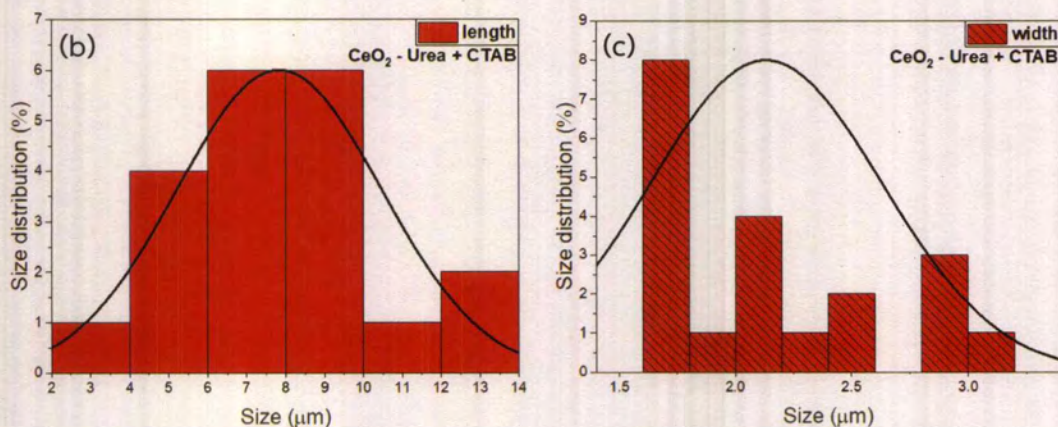
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



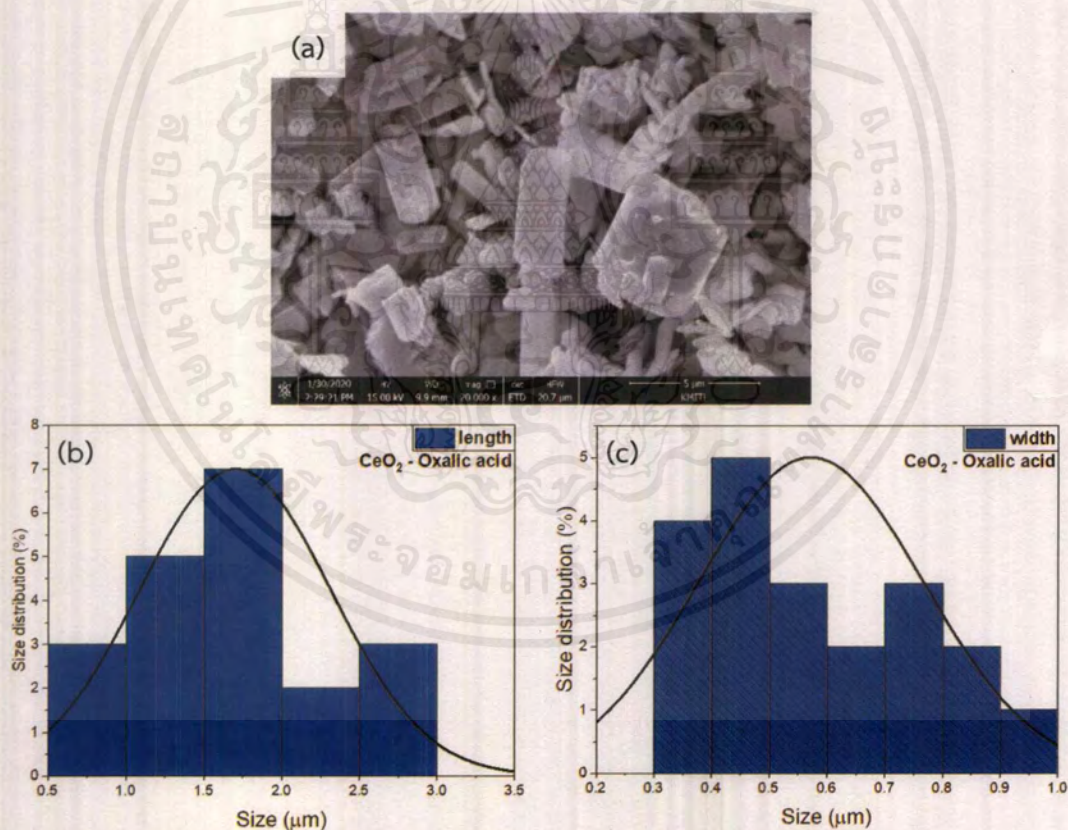
รูปที่ 4.6 (a) ภาพถ่าย SEM ของ CeO₂ - Urea ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (b) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในแนวยาว (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในแนวกว้าง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

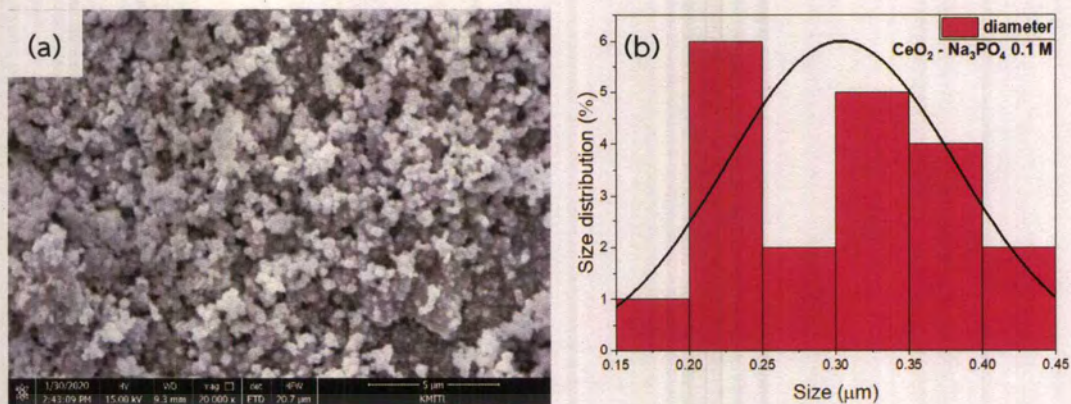


รูปที่ 4.7 (a) ภาพถ่าย SEM ของ CeO₂ - Urea + CTAB ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (b) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในแนวยาว (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในแนวกว้าง

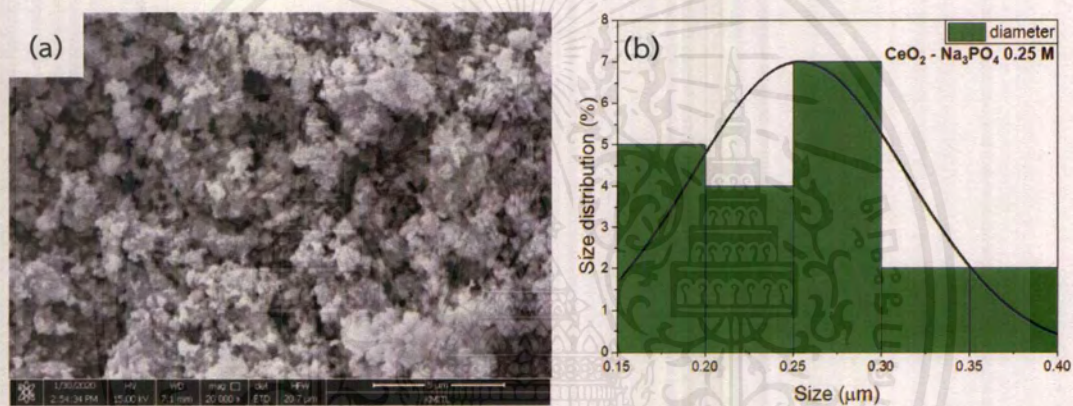


รูปที่ 4.8 (a) ภาพถ่าย SEM ของ CeO₂ - Oxalic acid ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (b) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในแนวยาว (c) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในแนวกว้าง

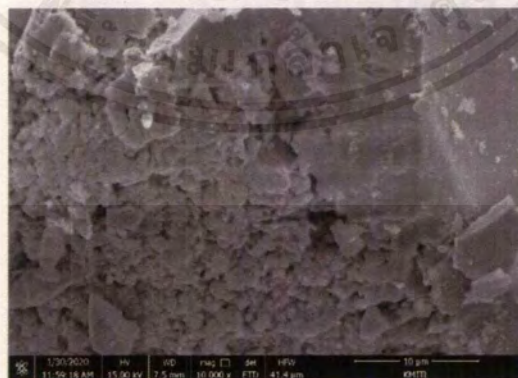
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 (a) ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4 0.1 \text{ M}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (b) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเส้นผ่านศูนย์กลาง



รูปที่ 4.10 (a) ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4 0.25 \text{ M}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (b) ภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเส้นผ่านศูนย์กลาง



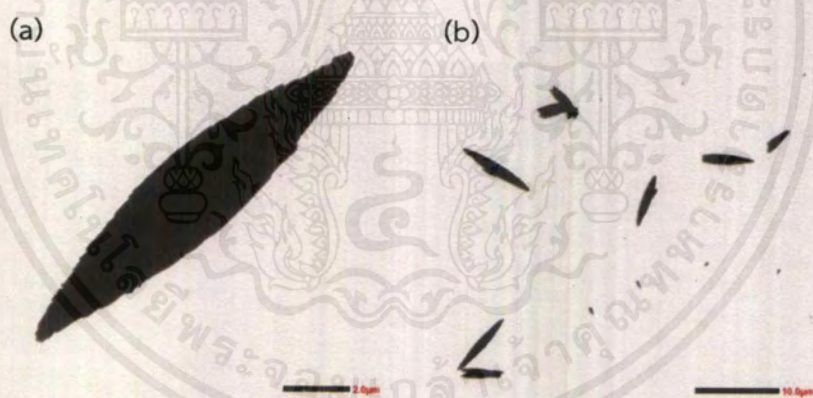
รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

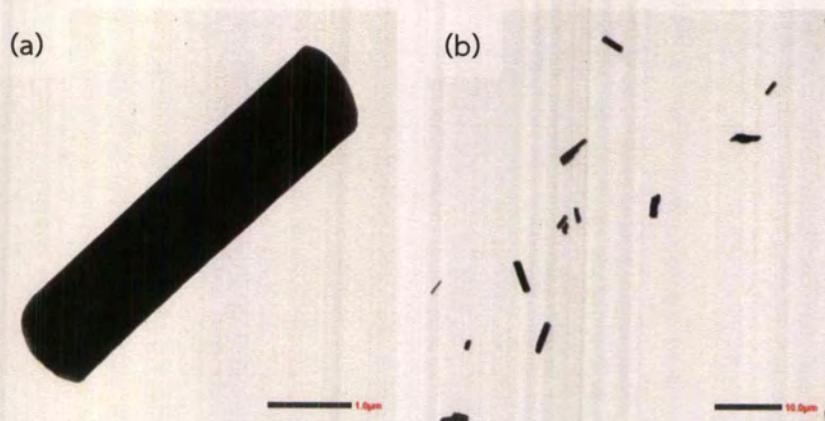
จากนั้นได้ทำการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ ผลดังตารางที่ 4.5 พบว่า CeO_2 - Urea ที่ใช้ยูเรียเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกระสวย เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีความยาวและความกว้างของขนาดอนุภาคเฉลี่ยเป็น 7.71 ± 1.56 และ 1.45 ± 0.23 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 CeO_2 - Oxalic acid ใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงแท่ง เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีความยาวและความกว้างของขนาดอนุภาคเฉลี่ยเป็น 4.80 ± 0.37 และ 1.14 ± 0.18 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M ที่ใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมและใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงออกตะฮีดรอล (nanooctahedral) ร่วมกับทรงแท่ง เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดอนุภาคของออกตะฮีดรอลเฉลี่ยเป็น 142.22 ± 15.33 นาโนเมตร มีความยาวและความกว้างของขนาดอนุภาคทรงแท่ง เฉลี่ยเป็น 161.44 ± 45.86 และ 9.86 ± 1.55 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M ที่ใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วมและใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงออกตะฮีดรอลและทรงแท่ง เมื่อวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม Image J พบว่ามีขนาดอนุภาคของทรงออกตะฮีดรอล เฉลี่ยเป็น 62.74 ± 9.48 นาโนเมตร มีความยาวและความกว้างของขนาดอนุภาคทรงแท่ง เฉลี่ยเป็น 189.86 ± 51.36 และ 11.70 ± 1.65 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดจาก 0.1 เป็น 0.25 โมลาร์ ส่งผลทำให้รูปร่างทรงออกตะฮีดรอลมีขนาดเล็กลง และทรงแท่งจะยาวขึ้น เนื่องจากเมื่อใส่สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดและเติมโซเดียมฟอสเฟตที่ความเข้มข้นสูงขึ้นทำให้เกิดการเจริญเติบโตของผลึกนาโนในทิศทางเดียวกันเป็นแท่งนาโนที่ยาวขึ้น และไปยับยั้งการเจริญเติบโตของอนุภาครูปร่างทรงออกตะฮีดรอลทำให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งผลที่ได้มีส่วนที่ใกล้เคียงกับผลของงานวิจัยของ Ranbo Y. และคณะ [40] ซึ่งสังเคราะห์ด้วยสภาวะเดียวกัน พบว่าเมื่อปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะส่งผลให้มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่ต่างกัน จึงทำให้ได้รูปร่างที่ได้เป็นทรงออกตะฮีดรอลและทรงแท่งที่แตกต่างกันและได้โครงสร้างที่มีการซ้อนทับกันคล้ายดอกไม้

ตารางที่ 4.5 รูปร่างและขนาดของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่วิเคราะห์ผลได้จากภาพเทคนิค TEM

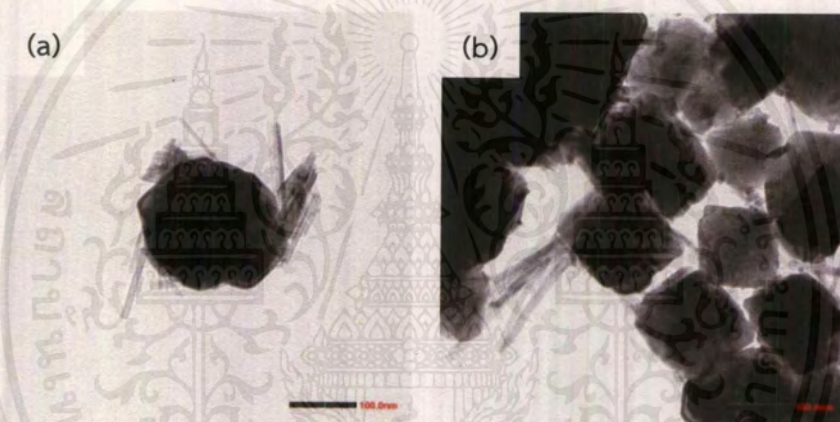
สภาวะ	ตัวอย่าง	รูปร่าง	ขนาดเฉลี่ย	
			ความยาว	ความกว้าง
1	CeO ₂ – Urea	กระสวย	7.71±1.56 μm	1.45±0.23 μm
3	CeO ₂ – Oxalic acid	ทรงแท่ง	4.80±0.37 μm	1.14±0.18 μm
4	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.1 M	ทรงออกตะฮีดรอล	142.22±15.33 nm	
		ทรงแท่ง	161.44±45.86 nm	09.86±1.55 nm
5	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.25 M	ทรงออกตะฮีดรอล	62.74±9.48 nm	
		ทรงแท่ง	189.86±51.36 nm	11.70±1.65 nm



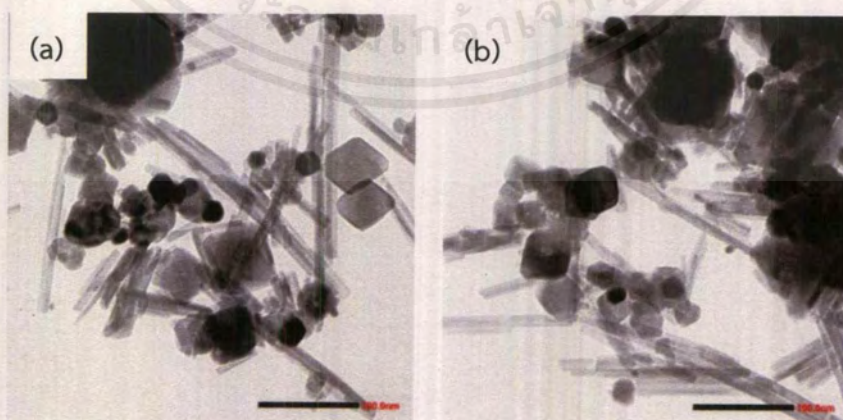
รูปที่ 4.12 (a) และ (b) ภาพถ่าย TEM ของ CeO₂ – Urea ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 4.13 (a) และ (b) ภาพถ่าย TEM ของ CeO_2 - Oxalic acid ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 4.14 (a) และ (b) ภาพถ่าย TEM ของ CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

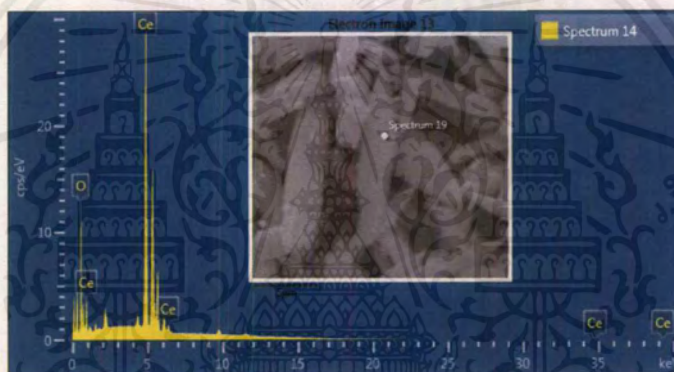


รูปที่ 4.15 (a) และ (b) ภาพถ่าย TEM ของ CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

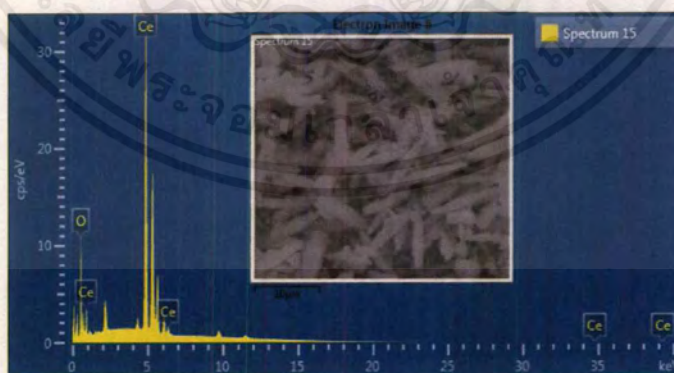
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ

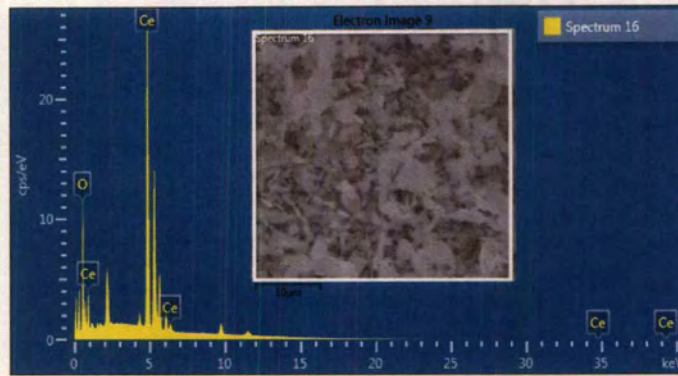
ผลการศึกษาธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างต่าง ๆ ด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุในวัสดุผสม ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.16-4.21 พบว่าสเปกตรัมและแผนภาพการกระจายตัวแสดงถึงองค์ประกอบของซีเรียมออกไซด์ โดยปริมาณของธาตุหลักที่พบ คือ ซีเรียม (Ce) และออกซิเจน (O) ที่เหมือนกันทั้ง 6 ตัวอย่าง ซึ่งมีแนวโน้มที่มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎี ดังแสดงในตารางที่ 4.4 โดยวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ง ซึ่งในตัวอย่าง $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M และ 0.25 M ซึ่งใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวทำปฏิกิริยาร่วม ไม่พบธาตุฟอสฟอรัส (P) ใน EDS สเปกตรา



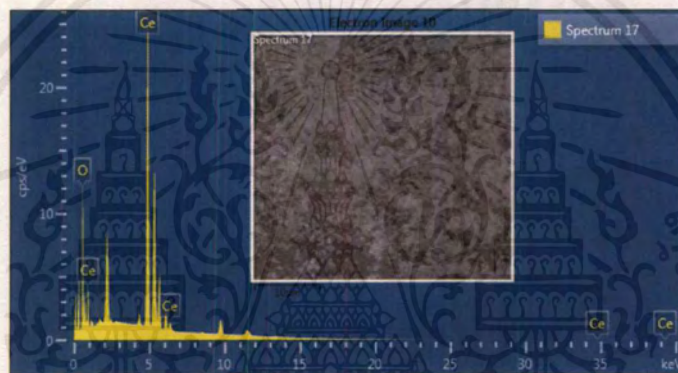
รูปที่ 4.16 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



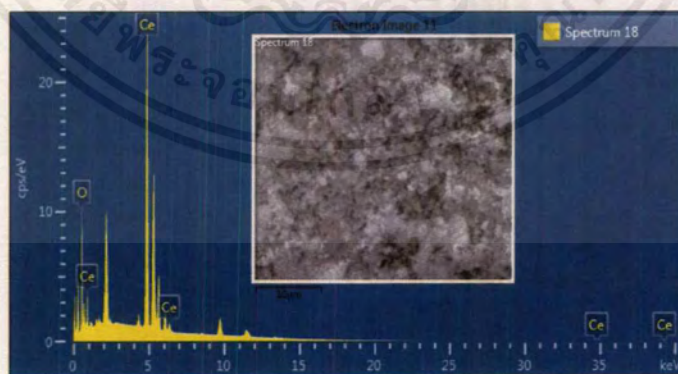
รูปที่ 4.17 ภาพ EDS สเปกตรัมของ $\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 4.18 ภาพ EDS สเปกตรัมของ CeO_2 - Oxalic acid ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

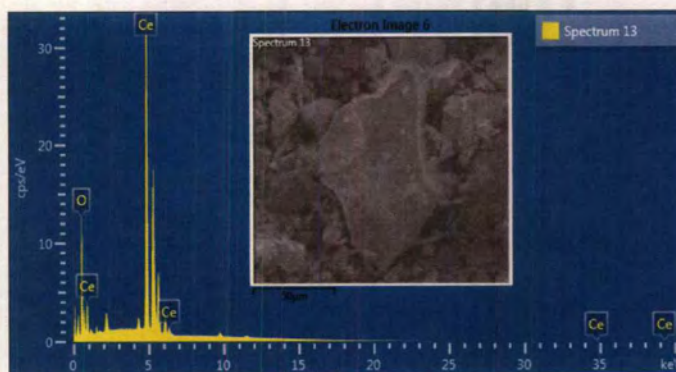


รูปที่ 4.19 ภาพ EDS สเปกตรัมของ CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 4.20 ภาพ EDS สเปกตรัมของ CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 ภาพ EDS สเปกตรัมของ CeO_2 - Precipitation ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการการตกตะกอน

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

สถานะ	ตัวอย่าง	ธาตุองค์ประกอบ (wt%)	
		Ce	O
ทฤษฎี	CeO_2	81.60	18.40
1	CeO_2 - Urea	82.31	17.69
2	CeO_2 - Urea + CTAB	85.68	14.32
3	CeO_2 - Oxalic acid	82.42	17.58
4	CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M	81.06	18.94
5	CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M	82.98	17.02
6	CeO_2 - Precipitation	83.91	16.09

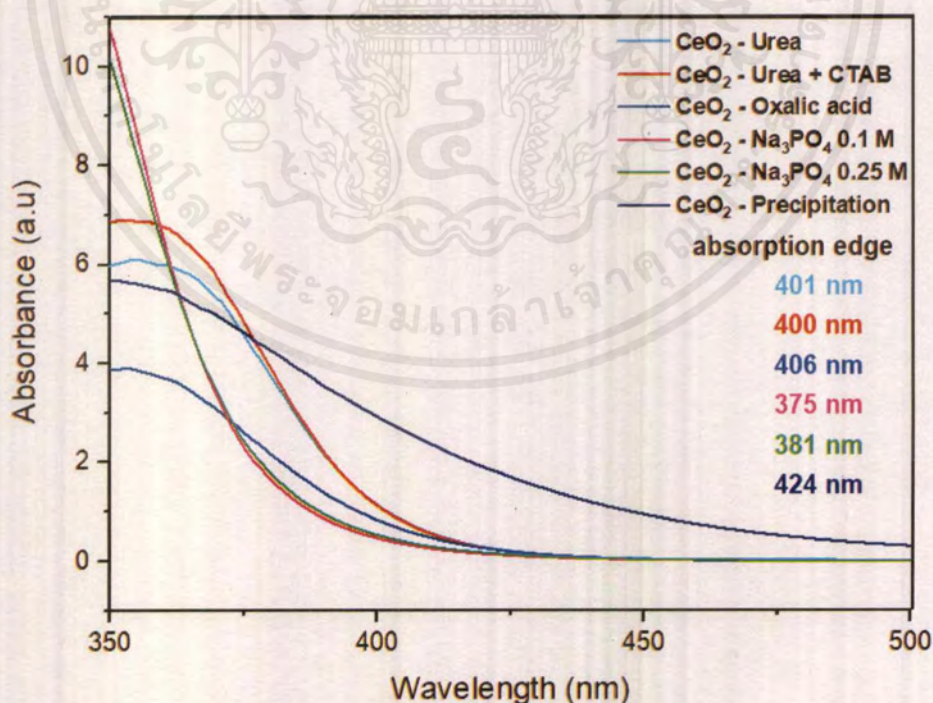
4.1.5 การศึกษาสมบัติทางแสง

จากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (UV-visible spectroscopy; UV-Vis) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาร่วมต่างชนิดกัน ผลดังแสดงในรูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.7 พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 375–424 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

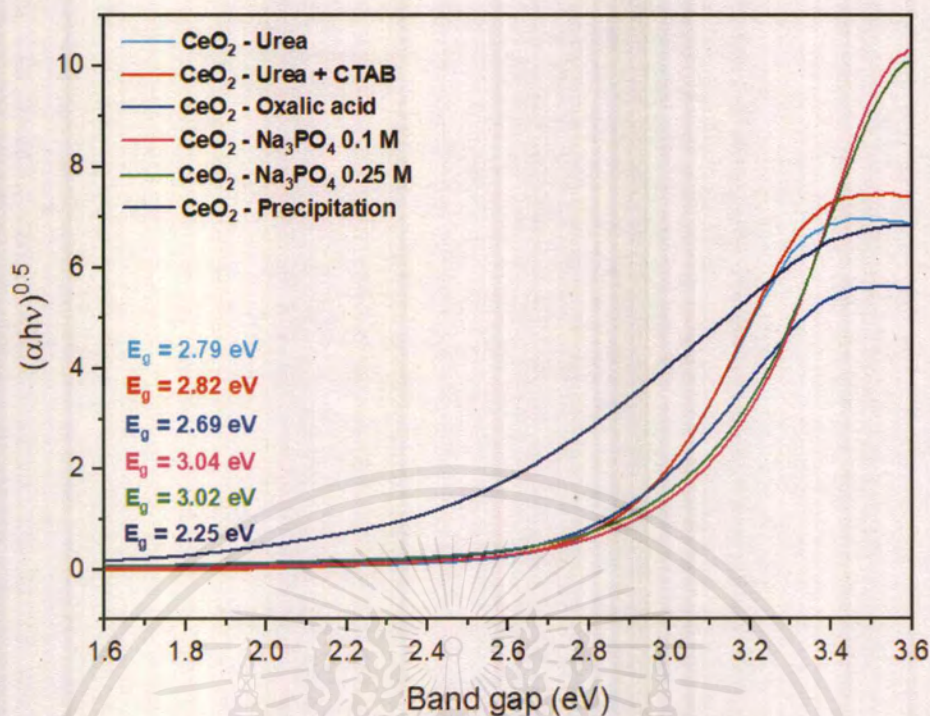
เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้มาคำนวณหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap; E_g) วิธีคำนวณในภาคผนวก ง ผลดังแสดงในรูปที่ 4.23 พบว่าค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวทำปฏิกิริยาร่วมชนิดต่าง ๆ ดังนี้ ยูเรีย (CeO_2 - Urea) มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.79 eV ยูเรียกับซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CeO_2 - Urea + CTAB) มีค่าเท่ากับ 2.82 eV กรดออกซาลิก (CeO_2 - Oxalic acid) มีค่าเท่ากับ 2.69 eV โซเดียมฟอสเฟตที่ใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1 (CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M) กับ 0.25 โมลาร์ (CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M) มีค่าเท่ากับ 3.04 กับ 3.02 eV ตามลำดับ และกระบวนการการตกตะกอน (CeO_2 - Precipitation) มีค่าเท่ากับ 2.25 eV มีค่าอยู่ในช่วง 2.25 -3.04 eV ซึ่งค่าที่ได้อยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกับที่รายงานไว้ในงานวิจัยของ Nattamon S. และคณะ [62] ที่มีค่าประมาณ 2.82 eV เมื่อเรียงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากมากไปน้อย พบว่า CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M > CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M > CeO_2 - Urea + CTAB > CeO_2 - Urea > CeO_2 - Oxalic acid > CeO_2 - Precipitation ตามลำดับ

ซึ่งการที่ซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีต่าง ๆ มีค่าสมบัติทางแสงที่แตกต่างกัน น่าจะเป็นผลมาจากความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ และรูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่ต่างกัน [63]



รูปที่ 4.22 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23 การหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอนด้วยวิธีของ Tuac's

ตารางที่ 4.7 ค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากวิธี Tuac' ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน

สภาวะ	ตัวอย่าง	ค่าเริ่มต้นของการดูดกลืนแสง (nm)	Energy gap (eV)
1	CeO ₂ - Urea	401	2.79
2	CeO ₂ - Urea + CTAB	400	2.82
3	CeO ₂ - Oxalic acid	406	2.69
4	CeO ₂ - Na ₃ PO ₄ 0.1 M	375	3.04
5	CeO ₂ - Na ₃ PO ₄ 0.25 M	381	3.02
6	CeO ₂ - Precipitation	424	2.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอนเนต (DMC) จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอนทั้ง 6 ตัวอย่าง ได้แก่ $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ $\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$ $\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M และ $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ สามารถสรุปผลได้ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่ทำการเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรตกับตัวทำปฏิกิริยาร่วม (capping agent) ต่างชนิดกัน ได้แก่ ยูเรีย ยูเรียกับ ซิลิโคนไดออกไซด์แอมโมเนียมโบรไมด์ กรดออกซาลิก โซเดียมฟอสเฟตที่ใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นต่างกัน ที่ 0.1 กับ 0.25 โมลาร์ ส่วนกระบวนการการตกตะกอนใช้สารตั้งต้นแอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต ที่ทำการปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และนำสารที่ได้ทั้งหมดไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ ทั้ง 6 ตัวอย่าง คือ ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ฟลูออไรต์ (cubic fluorite structure) ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนในข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 , JCPDS เลขที่ 00-034-0394) และเมื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลหลังการเผาแคลไซน์ ทั้ง 5 ตัวอย่าง ได้แก่ $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ $\text{CeO}_2 - \text{Urea} + \text{CTAB}$ $\text{CeO}_2 - \text{Oxalic acid}$ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M และ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M พบว่ามีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ที่เหมือนกัน คือ พบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ce-O ที่ช่วงประมาณ 400 cm^{-1} และพบมีการสั่นแบบยืดหด (stretching) ของพันธะ O-H ที่ช่วงประมาณ 3400 cm^{-1} เนื่องจากความชื้น นอกจากนี้ยังพบว่า $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M และ 0.25 M มีช่วงการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นมานอกเหนือจากตัวอย่างอื่น โดยมีการสั่นแบบยืดหดของพันธะ P-O ที่ช่วงประมาณ 900 cm^{-1} ซึ่งอาจเกิดเป็นซีเรียมฟอสเฟต (CePO_4) ที่ไม่สลายตัวหลังการเผาแคลไซน์ และจากกระบวนการการตกตะกอนทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ $\text{CeO}_2 - \text{Precipitation}$ พบว่ามีช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของซีเรียมออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ มีช่วงการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นมานอกเหนือจากตัวอย่างหลังเผาแคลไซน์ เนื่องจากเป็นองค์ประกอบของสารตั้งต้น คือ แอมโมเนียมซีเรียม(IV) ไนเตรต จากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA) พบว่า $\text{CeO}_2 - \text{Urea}$ แสดงให้เห็นว่ามีการสูญเสีย

น้ำหนักมากที่สุดประมาณร้อยละ 23.54 ที่อุณหภูมิ 278.72 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของน้ำในโครงสร้างและเป็นการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจากซีเรียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ($\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$) ไปเป็นซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ส่วน CeO_2 – Precipitation แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 60.71 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดประมาณร้อยละ 16.53 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของน้ำและไฮดรอกไซด์ และนำไปตรวจสอบรูปร่างทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า CeO_2 – Urea มีรูปร่างแบบกระสวย (spindle) เช่นเดียวกับ CeO_2 – Urea + CTAB แต่มีอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กกว่า CeO_2 – Oxalic acid มีรูปร่างเป็นแท่ง (nanorods) CeO_2 – Na_3PO_4 0.1 M กับ 0.25 M ที่ใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรดความเข้มข้นต่างกันที่ 0.1 กับ 0.25 โมลาร์ มีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงออกตะซีดรอล (nanooctahedral) ร่วมกับทรงแท่งที่เกาะกลุ่มกันเช่นเดียวกัน แต่ CeO_2 – Na_3PO_4 0.1 M มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า และสุดท้าย CeO_2 – Precipitation มีรูปร่างอนุภาคนาโนเกาะกลุ่มกัน จากการนำไปตรวจสอบธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบธาตุซีเรียมและออกซิเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของซีเรียมออกไซด์ สุดท้ายนำไปศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทั้ง 6 ตัวอย่าง อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 375–424 นาโนเมตร เมื่อนำค่าสเปกตรัมมาคำนวณหาช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap; E_g) พบว่า CeO_2 – Urea มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.79 eV CeO_2 – Urea + CTAB มีค่าเท่ากับ 2.82 eV CeO_2 – Oxalic acid มีค่าเท่ากับ 2.69 eV CeO_2 – Na_3PO_4 0.1 M กับ 0.25 M มีค่าเท่ากับ 3.04 กับ 3.02 eV ตามลำดับ และ CeO_2 – Precipitation มีค่าเท่ากับ 2.25 eV เมื่อเรียงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจากมากไปน้อย พบว่า CeO_2 – Na_3PO_4 0.1 M > CeO_2 – Na_3PO_4 0.25 M > CeO_2 – Urea + CTAB > CeO_2 – Urea > CeO_2 – Oxalic acid > CeO_2 – Precipitation ตามลำดับ ซึ่งการที่ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์มีสมบัติทางแสงที่แตกต่างกันเป็นผลมาจากความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ และรูปร่างของซีเรียมออกไซด์ที่แตกต่างกัน

ดังนั้นศึกษาการสังเคราะห์และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ สามารถสรุปได้ว่า ชนิดของสารตั้งต้น ตัวทำปฏิกิริยาร่วม อุณหภูมิ และเวลา ตลอดจนกระบวนการในการสังเคราะห์ ทุกอย่างล้วนมีผลต่อสมบัติและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์เปลี่ยนแปลงไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรนำตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไปใช้ผลิตเป็นไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography; GC) เพื่อใช้ในการตรวจวัดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ในการสังเคราะห์ไดเมทิลคาร์บอเนต (DMC) โดยตรงจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.2 ศึกษาเพิ่มเติมการใช้เครื่องวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) เพื่อวิเคราะห์และศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) และสถานะทางเคมี (Chemical state) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

5.2.3 ศึกษาเพิ่มเติมการใช้เครื่อง BET (surface area and porosity analyzer) เพื่อใช้ตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่มีรูปร่างแบบต่าง ๆ

5.2.4 ศึกษาเพิ่มเติมการใช้เทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed desorption; TPD) เพื่อวิเคราะห์ความเป็นกรด-เบส บนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

5.2.5 ควรทำการล้างซีเรียมออกไซด์หลังจากการสังเคราะห์ให้สะอาดก่อนนำไปใช้งาน เพื่อกำจัดสารฟอสเฟตที่ตกค้างอยู่



เอกสารอ้างอิง

- [1] นิรนาม. 2560. ผลวิจัยของเครือข่ายนักวิทยาศาสตร์ระหว่างประเทศ ระบุว่า ภัยคุกคามสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจกและสภาพอากาศเปลี่ยนแปลง อาจทำให้โลกเสียหายจนเกินเยียวยา. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.voicetv.co.th/read/Sy6hK0Ky M>.
- [2] UNNIKISHNAN P and SRINIVAS DARBHA. 2016. "Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂ catalyts of different morphologies." *Indian Academy of Sciences*. 2016(128) : 957–965.
- [3] เขมมาชาติ ศรีบุญขำ และดร.ไพศาล คงคณูฉาย. 2557. "การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล." หน้า 299-306. ใน การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัย ระดับบัณฑิตศึกษา ครั้งที่ 15. ขอนแก่น : มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [4] รศ.ดร.ไพศาล คงคณูฉาย. 2559. การผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www3.rdi.ku.ac.th/?p=25139>.
- [5] ปฐมพร สายจันทร์ยูน. 2562. Cerium oxide. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://sites.google.com/site/ceriumoxide01/>.
- [6] TCI America. 2562. Dimethyl Carbonate, C0053-25ML, 98.0% (GC). [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.amazon.com/TCI-America-Dimethyl-Carbonate-C0053-dp/B078NKM6VF>.
- [7] Ben Mills. 2562. Ball-and-stick model of dimethyl carbonate. [Online]. เข้าถึงได้จาก : https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_carbonate#/media/File:Dimethyl-carbonate-cis-cis-HF-3D-balls.png.
- [8] Nicolas Keller, Guillaume Rebmann, Valérie Keller. 2009. "Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis." *Molecular Catalysis A:Chemical*. 2010(317) : 1–18.
- [9] Ashif H. Tamboli, Avinash A. Chaugule, Hern Kim. 2017. "Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol." *Chemical Engineering Journal*. 2017(323) : 530-544.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [10] Shengping Wang, Lifang Zhao, Wei Wang, Yujun Zhao, Guanglin Zhang, Xinbin Ma and Jinlong Gong. 2013. "Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol." *Nanoscale*. 2013(5) : 5582–5588.
- [11] การะเกด เทศศรี "ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน : เทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยายุคใหม่." วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- [12] พิพัฒน์ พิเชษฐพงษ์. 2562. อนุภาคนาโนของซีเรียมออกไซด์กับการลดมลพิษของเครื่องยนต์. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www0.tint.or.th/nkc/nkc51/nkc5102/-nkc5102e-2.jpg>.
- [13] Benjah-bmm27. 2562. Ceria-3D-ionic. [Online]. เข้าถึงได้จาก : [https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium\(IV\)oxide#/media/File:Ceria-3D-ionic.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium(IV)oxide#/media/File:Ceria-3D-ionic.png).
- [14] ปิรัน จิวลาย และดร.อภิโชค ตั้งตระกูล. 2560. "การสังเคราะห์และคุณสมบัติเฉพาะของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล." หน้า 337-344. ใน การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษา ระดับชาติและนานาชาติ 2560. ขอนแก่น : มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [15] Hailong Li, Yan Gao, Xianying Wu, Po-Heng Lee, Kaimin Shih. 2017. "Fabrication of Heterostructured g-C₃N₄/Ag-TiO₂ Hybrid Photocatalyst with Enhanced Performance in Photocatalytic Conversion of CO₂ Under Simulated Sunlight Irradiation." *Surface Science*. 402(2017) : 198–207.
- [16] วรดี วรภัทร์ และธณีนี วงศ์อกนิษฐ์. 2561. Urea. [online]. เข้าถึงได้จาก : <http://ohs.sci.dusit.ac.th/wp/?p=2109>.
- [17] GAMMACO (Thailand) CO.,LTD.. 2562. CH₄N₂O ยูเรีย 450 g.. [online]. เข้าถึงได้จาก : https://gammaco.com/gammaco/CH4N2O-ยูเรีย_3098070.html.
- [18] NEUROtiker. 2562. Structure of Urea. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://en.wikipedia.org/wiki/Urea#/media/File:Harnstoff.svg>.
- [19] Jynto (talk). 2562. Ball-and-stick model of the urea molecule. [Online]. เข้าถึงได้จาก : https://en.wikipedia.org/wiki/Urea#/media/File:Urea_3D_ball.png.
- [20] Wikipedia. 2562. CTAB. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://en.wikipedia.org/wiki/CTAB>.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [21] วิสาขา ภูจินดา. 2549. **มารู้จักสารลดแรงตึงผิวกันดีกว่า**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=3>.
- [22] Kristina Brandt, Claudia Neusel, Sebastian Behr and Gerold A. Schneider. 2013. “Dielectric behaviour and conductivity of high-filled BaTiO₃-PMMA composites and the facile route of emulsion polymerization in synthesizing the same.” *J. Mater. Chem. C*. 2013(1) : 3129-3137.
- [23] Wikipedia. 2561. **กรดออกซาลิก**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://th.wikipedia.org/wiki/กรดออกซาลิก>.
- [24] GAMMACO (Thailand) CO.,LTD.. 2561. **C₂H₂O₄ กรดออกซาลิก 100 g.** [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://gammaco.com/gammaco/C2H2O4-กรดออกซา%09ลิก-3095085.html>.
- [25] Wikipedia. 2562. **Oxalsäure3.svg**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oxalsäure3.svg>.
- [26] Wikipedia. 2562. **OxalicAcid-stickAndBall.png**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:OxalicAcid-stickAndBall.png>.
- [27] วรวิดี วรภัทร์ และธณินี วงศ์อกนิษฐ์. 2561. **Sodium hydrogen orthophosphate**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <http://ohs.sci.dusit.ac.th/wp/?p=2079>.
- [28] S. C. Johnson & Son, Inc.. 2562. **Sodium Phosphate**. [online]. เข้าถึงได้จาก : https://www.whatsinsidescjohnson.com/la/th/ingredients/sodium_phosphate.
- [29] Edgar181. 2562. **Trisodium phosphate**. [online]. เข้าถึงได้จาก : https://en.wikipedia.org/wiki/Trisodium_phosphate#/media/File:Trisodium_phosphate.png.
- [30] Smolami. 2562. **Trisodium phosphate**. [online]. เข้าถึงได้จาก : https://en.wikipedia.wiki/Trisodium_phosphate#/media/File:Trisodium_phosphate_3D.jpg.
- [31] วรวิดี วรภัทร์ และธณินี วงศ์อกนิษฐ์. 2561. **Sodium hydroxide**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <http://ohs.sci.dusit.ac.th/wp/?p=336>.
- [32] Wikipedia. 2561. **โซดาไฟ**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://th.wikipedia.org/wiki/โซดาไฟ>.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [33] ThoughtCo. 2562. **Sodium Hydroxide**. [online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www-thoughtco.com/names-of-10-bases-603865>.
- [34] 3D Models for Professionals. 2562. **Sodium Hydroxide**. [online]. เข้าถึงได้จาก : https://static.turbosquid.com/Preview/2019/07/16__22_49_25/SodiumHydroxide01.png3A70B86A-E2B9-4243-B2EB-B15E9C039521Large-3.jpg.
- [35] มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา. 2561. **บทที่ 8 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก**. [online]. เข้าถึงได้จาก : http://oservice.skru.ac.th/ebookft/811/chapter_8.pdf.
- [36] ดร. สิทธิสุนทร สุโพธิณะ. 2561. **การเตรียมผงเซรามิกส์โดยวิธีการทางเคมี**. [online]. เข้าถึงได้จาก : https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/275_20_33.pdf.
- [37] สุนทร กาละสังข์. 2561. “ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สำหรับการประยุกต์ใช้ในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน.” วิทยานิพนธ์หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- [38] สรพงษ์ ภาสุปรีย์ สมหมาย ผิวสะอาด สิงห์โต สกุลเชมฤทัย และณรงค์ชัย โอเจริญ. 2555. “การเตรียมและสมบัติการผลิต H_2 ของท่อนาโนจากผงสีขาว TiO_2 ราคาถูกด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่สร้างขึ้นเองในประเทศ.” หน้า 1515-1520. ใน **การประชุมวิชาการช่างงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม ประจำปี 2555**. เพชรบุรี : มหาวิทยาลัยศรีปทุม.
- [39] Shengping Wang, Lifang Zhao, Wei Wang, a Yujun Zhao, Guanglin Zhang, Xinbin Ma and Jinlong Gong. 2013. “Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO_2 with methanol.” *Nanoscale*. 2013(5) : 5582–5588.
- [40] Ranbo Yu, Lai Yan, Peng Zheng, Jun Chen, and Xianran Xing. 2008. “Controlled Synthesis of CeO_2 flower-Like and well-Aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal route.” *J. Phys. Chem. C*. 2008(112) : 19896–19900.
- [41] Jawad Al-Darwish, Matthew Senter, Shane Lawson, Fateme Rezaei, Ali A. Rownaghi. 2019. “Ceria nanostructured catalysts for conversion of methanol and carbon dioxide to dimethyl carbonate.” *Catalysis Today*. 2019(29) : 1-29.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [42] Zhiyan Guo, Fanglin Du, Guicun Li, and Zuolin Cui. 2006. "Synthesis and Characterization of Single-Crystal $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ and CeO_2 Triangular Microplates." *Inorg. Chem.* 2006(45) : 4167-4169.
- [43] Industrial Section. 2562. **X-Ray Diffractometer (XRD) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.slri.or.th/bdd/th/22-บริการ-เครื่องมือวิทยาศาสตร์/71-x-ray-diffractometer-xrd.html>.
- [44] Particle Analytical. 2562. **X-Ray Diffraction – XRD.** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis.html>.
- [45] Rigaku. 2019. **X-ray diffraction.** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>.
- [46] ดร.กาญจนา ธรรมนุ. 2562. **เทคนิค FTIR Spectrometer และ Microscope ในงานวิเคราะห์และวิจัย.** [Online]. เข้าถึงได้จาก : http://www.ta.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/TN212A_p95-96.pdf.
- [47] วราภรณ์ อุนชิตโอฬาร. 2546. "FTIR-Imaging." *Materials Characterization ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ.* 2546 : 67-70.
- [48] เมทเลอร์-โทเลโด. 2563. **การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA).** [Online]. เข้าถึงได้จาก : https://www.mt.com/th/th/home-library/on-demand-webinars/lab-analyticalinstruments/Thermogravimetric_Analysis.html.
- [49] นีรนาม. 2563. **Thermogravimetric analyzer.** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://poverenovgroup.com/thermogravimetric-analysis/>.
- [50] Nanotechnology. 2015. **Electron Microscope.** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://il-mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.
- [51] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2562. **Scanning Electron Microscope (SEM).** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.slri.or.th/dd/th/22-บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์/73-scanning-electron-microscope-sem.html>.
- [52] Microscopes. 2561. **Transmission Electron Microscope (TEM).** [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.microscopes.in.th/422.html>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [53] Industrial Sectio. 2019. UV-Vis Spectrophotometer เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.slri.or.th/bdd/th/22-บริการ-เครื่องมือวิทยาศาสตร์/68-uv-vis-spectrophotometer.html>.
- [54] Sarawoot's Webpage. 2562. เทคนิคปฏิบัติการใช้เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ในการวิเคราะห์ทางเคมี. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.mwit.ac.th/~sarawoot/chem40235.htm>.
- [55] อรุณรัตน์. 2563. บทที่ 3 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <http://pws.-npru.ac.th/arunrat/data/files/ch3%20IR.pdf>.
- [56] Semantic scholar. 2563. Effect of Na_3PO_4 on the corrosion inhibition efficiency of EDTA – Zn. [Online]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-Na3PO4-on-the-corrosion-inhibition-of---Umamathi-Selvi/724435632-427b502afbf32dd311a102bd7512ae0>.
- [57] K. Salma, N. Borodajenko, A. Plata, L. Berzina-Cimdina and A. Stunda. 2008. "Fourier Transform Infrared Spectra of Technologically Modified Calcium Phosphates." *IFMBE Proceeding*. 2008(20) : 68-71.
- [58] Frank Hubenthal. 2014. "Preparation of Cerium Orthophosphate Nanosphere by Coprecipitation Route and Its Structural, Thermal, Optical, and Electrical Characterization." *Nanopartical*. 2014(1155) : 1-12.
- [59] Mawlood Maajal Ali, Hadeel Salih Mahdi, Azra Parveen and Ameer Azam. 2018. "Optical properties of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method." *AIP Conference Proceedings*. 2018(1953) : 030044-1-030044-4.
- [60] Tao Fan, Lixin Zhang, Hongfang Jiu, Yixn Sun, Guode Liu, Youyi Sun and Qinglin Su. 2010. "Template-free hydrothermal synthesis and characterisation of single crystalline $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ and CeO_2 with spindle-like structures." *Micro & Nano Letters*. 2010(5) : 230–233.
- [61] E. Kumar, P. Selvarajan and D. Muthuraj. 2013. "Synthesis and Characterization of nanocrystals by solvothermal route." *Mat. Res*. 2013(16) : 1516-1439.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [62] ณัฐมล สุขพานิชย์ และปรเมษฐ์ อังวรารวงศ์. 2561. “การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์/ซีเรียมออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้ในการสลายสีย้อมด้วยแสง.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [63] ณัฐกานต์ กาญจนะ และปวีณา เหลากุล. 2560. “การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมพื้นผิวพรุนและการศึกษาอัตราการย่อยสลายไคเมทิลออเรนจ์โดยแสง.” *วารสารวิทยาศาสตร์ มช.* 45(1) : 151-162.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการการตกตะกอน โดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาร่วมต่างชนิดกัน และเผาแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผลดังแสดงในตาราง ก

ตาราง ก-1

สภาวะ	ตัวอย่าง	ลักษณะทางกายภาพ
1	CeO ₂ – Urea	ผงสีเหลืองอ่อน
2	CeO ₂ – Urea + CTAB	ผงสีเหลืองอ่อน
3	CeO ₂ – Oxalic acid	ผงสีเหลืองอ่อน
4	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.1 M	ผงสีเหลืองอ่อน
5	CeO ₂ – Na ₃ PO ₄ 0.25 M	ผงสีเหลืองอ่อน
6	CeO ₂ – Precipitation	ผงสีเหลืองเข้ม

ภาคผนวก ข

การคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

1. การคำนวณตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์

การคำนวณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทั้ง 6 ตัวอย่าง ได้แก่ ยูเรีย ยูเรียกับ ซิลิโคนไดออกไซด์เอมโมเนียมโบรไมด์ กรดออกซาลิก โซเดียมฟอสเฟตโดยใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรด ความเข้มข้นต่างกันที่ 0.1 กับ 0.25 โมลาร์ และกระบวนการการตกตะกอน เพื่อใช้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอลเป็นไดเมทิลคาร์บอเนตโดยตรง

1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO₂ – Urea

ถ้าใช้ Ce(NO₃)₃·6H₂O 2.4 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ Ce(NO₃)₃·6H₂O คือ 434 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ Ce(NO₃)₃·6H₂O เป็น $(2.4 \times 10^{-3}) \times 434 = 1.0416$ g

ถ้าใช้ Urea (CH₄NO₂) 6.4 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ Urea คือ 60 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ Urea เป็น $(6.4 \times 10^{-3}) \times 60 = 0.3840$ g

ดังนั้น จำนวนสารตั้งต้นที่ต้องใช้ คือ Ce(NO₃)₃·6H₂O 1.0420 g เติมด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม คือ Urea 0.3840 g

1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO₂ – Urea + CTAB

ถ้าใช้ Ce(NO₃)₃·6H₂O 2.4 mmol

มวลโมเลกุลของ Ce(NO₃)₃·6H₂O คือ 434 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ Ce(NO₃)₃·6H₂O เป็น $(2.4 \times 10^{-3}) \times 434 = 1.0416$ g

ถ้าใช้ Urea (CH₄NO₂) 6.4 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ Urea คือ 60 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ Urea เป็น $(6.4 \times 10^{-3}) \times 60 = 0.3840$ g

ถ้าใช้ CTAB ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br) 2.4 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ CTAB คือ 364 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ CTAB เป็น $(2.4 \times 10^{-3}) \times 364 = 0.8736$ g

ดังนั้น จำนวนสารตั้งต้นที่ต้องใช้ คือ Ce(NO₃)₃·6H₂O 1.042 g เติมด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม คือ Urea 0.3840 g กับ CTAB 0.8736 g

1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 – Oxalic acid

ถ้าใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.4 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ คือ 434 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น $(2.4 \times 10^{-3}) \times 434 = 1.0416$ g

ถ้าใช้ Oxalic acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 6.4 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ Oxalic acid คือ 90 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ Oxalic acid เป็น $(6.4 \times 10^{-3}) \times 90 = 0.5760$ g

ดังนั้น จำนวนสารตั้งต้นที่ต้องใช้ คือ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0420 g เติมด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม คือ Oxalic acid 0.5760 g

1.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 – Na_3PO_4 0.1 M

ถ้าใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ คือ 434 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น $(5 \times 10^{-3}) \times 434 = 2.1700$ g

ถ้าใช้ Sodium phosphate ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 0.25 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ Sodium phosphate คือ 380 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ เป็น $(0.25 \times 10^{-3}) \times 380 = 0.0950$ g

ดังนั้น จำนวนสารตั้งต้นที่ต้องใช้ คือ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.1700 g เติมด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม คือ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.0950 g

1.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 – Na_3PO_4 0.25 M

ถ้าใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.5 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ คือ 434 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็น $(12.5 \times 10^{-3}) \times 434 = 5.4250$ g

ถ้าใช้ Sodium phosphate ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 0.625 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ คือ 380 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ เป็น $(0.625 \times 10^{-3}) \times 380 = 0.2375$ g

ดังนั้น จำนวนสารตั้งต้นที่ต้องใช้ คือ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.4250 g เติมด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม คือ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.2375 g

1.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 – Precipitation

ถ้าใช้ $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.01 mol

เลขมวลโมเลกุลของ $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ คือ 548 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ เป็น $0.01 \times 548 = 5.4800$ g

ถ้าใช้ Sodium hydroxide (NaOH) 0.625 mmol

เลขมวลโมเลกุลของ NaOH คือ 40 g/mol

ดังนั้น ใช้ปริมาณ NaOH เป็น $0.075 \times 40 = 3.000$ g

ดังนั้น จำนวนสารตั้งต้นที่ต้องใช้ คือ $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 5.4800 g เติมด้วยตัวทำปฏิกิริยาร่วม คือ NaOH 3.0000 g



ภาคผนวก ค

การคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์และขนาดผลึก

การคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์ (lattice constant) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ทั้ง 6 ตัวอย่าง ทำได้โดยการใช้สูตรนี้

$$\text{สูตร} \quad d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{ข-1})$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) โดยการคำนวณจากกฎของแบรกก์

a คือ ขนาดของหน่วยเซลล์ (lattice constant) (Å)

h, k, l คือ ค่าดัชนีของระนาบ

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดของหน่วยเซลล์ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 -Urea จากรูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CeO_2 -Urea เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูลมาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 , JCPDS เลขที่ 00-034-0394)

จาก ค่าดัชนีของระนาบ h, k, l เท่ากับ 1,1,1

จาก การคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) จากกฎของแบรกก์ เท่ากับ 3.1268

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad d &= \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ a &= 3.1238 \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \\ a &= 5.4159 \text{ (Å)} \end{aligned}$$

ที่ค่าดัชนีของระนาบ (111) สามารถคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์ได้เท่ากับ 5.4159 (Å)

ตาราง ค-1

Peak	D	(hkl)	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	a (Å)
1	3.1238	(111)	1.7321	5.4159
2	2.7078	(200)	2.0000	5.4156
3	1.9144	(220)	2.8284	5.4146
4	1.6323	(311)	3.3166	5.4139
ขนาดของหน่วยเซลล์เฉลี่ย \pm SD				5.4150 \pm 0.009

การคำนวณหาขนาดผลึก (crystallize size) ของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ทั้ง 6 ตัวอย่าง ทำได้โดยการใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูตร
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{ข-2})$$

โดยที่ D คือ ขนาดอนุภาค

k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.94

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha$) มีค่าเท่ากับ 0.15406 นาโนเมตร

β คือ ค่าความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีค (Full width at half maximum; FWHM) ของพีคในมุมเรเดียนที่ 2θ

θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน (เรเดียน)

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 - Urea จาก รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ CeO_2 - Urea เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนตามข้อมูล มาตรฐานของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2 , JCPDS เลขที่ 00-034-0394)

โดยที่ $2\theta = 28.5214^\circ$

จะได้ $\theta = 14.2607^\circ$

จากผลการวิเคราะห์เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 00-034-0394 วิเคราะห์ได้ค่า ความกว้างที่ความสูงกึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) ของแต่ละพีค โดยที่ $2\theta = 28.5214^\circ$ มีค่าความกว้างที่ ความสูงกึ่งหนึ่งของพีคเท่ากับ 0.5772°

จาก 180° เท่ากับ $\pi \text{ rad}$

ถ้า 0.6630° จะเท่ากับ $\frac{\pi(\text{rad}) \times 0.5772^\circ}{180^\circ} = 0.0101 \text{ rad}$

จากสูตร

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$D = \frac{0.94 \times 0.15406}{(0.0101 \text{ rad}) \times \cos(\text{rad}(14.2607))}$$

$$D = 14.83 \text{ nm}$$

ที่ $2\theta = 28.5214^\circ$ สามารถคำนวณขนาดผลึกได้เท่ากับ 14.83 nm

ตาราง ค-2

Peak	2 θ	(hkl)	FWHM	β	$\beta\cos\theta$	L (nm)
1	28.5214	(111)	0.5772	0.0101	0.0098	14.83
2	33.0525	(200)	0.5266	0.0092	0.0088	16.43
3	33.5593	(220)	0.3520	0.0128	0.0118	12.31
4	47.4509	(311)	0.7364	0.0135	0.0120	12.10
ขนาดผลึกเฉลี่ย \pm SD						13.92 \pm 2.09



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณธาตุองค์ประกอบตามทฤษฎี

$$\text{ร้อยละธาตุองค์ประกอบ} = \frac{\text{มวลโมเลกุลของธาตุองค์ประกอบ}}{\text{มวลโมเลกุลของสารประกอบ}} \times \text{ร้อยละของน้ำหนักสารประกอบ}$$

เลขมวลของธาตุองค์ประกอบ

ซีเรียม (Ce) มีเลขมวลเท่ากับ 140 g/mol และออกซิเจน (O) มีเลขมวลเท่ากับ 16 g/mol
หาธาตุองค์ประกอบโดยน้ำหนักของตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมออกไซด์ (CeO₂)

คำนวณร้อยละซีเรียม

แทนค่า ; $\frac{140}{172} \times 100 = 81.40 \%$

คำนวณร้อยละธาตุออกซิเจน

แทนค่า ; $\frac{32}{172} \times 100 = 18.60 \%$

ภาคผนวก จ

การคำนวณหาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

$$\text{จากสูตร} \quad \alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{จ-1})$$

$$\alpha = (2.303)A/l \quad (\text{จ-2})$$

$$\nu = c/\lambda \quad (\text{จ-3})$$

โดยที่ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.626×10^{-34} J.s)

ν คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ (s^{-1})

B คือ ค่าคงที่

E_g คือ ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (eV)

n คือ ค่าคงที่ ($1/2$ เป็นการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง หรือ 2 เป็นการยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม หรือ $3/2$ ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้)

A คือ ค่าดูดกลืนแสง

l คือ ความกว้างของเซลล์ (cm) ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า 1 cm

c คือ ความเร็วแสง (2.98×10^8 m/s)

λ คือ ความยาวคลื่น (nm)

ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (E_g) ได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง Energy gap (แกน x) ที่คำนวณจาก $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ยกตัวอย่างการคำนวณจากตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซีเรียมออกไซด์ ตัวอย่าง CeO_2 - Urea ซึ่งมีค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 402 นาโนเมตร และมีค่าการดูดกลืนแสง (A) 1.0850

$$\text{หาค่า } \alpha \text{ โดยแทนค่าในสมการ (จ-2)} \quad \alpha = \frac{2.303 \times 1.0850}{1}$$

$$\alpha = 2.4899$$

$$\text{หาค่า } \nu \text{ โดยแทนค่าในสมการ (จ-3)} \quad \nu = \frac{2.98 \times 10^8}{402 \times 10^{-9}}$$

$$\nu = 7.4129 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{หาค่า } h\nu \text{ โดยการแทนค่า} \quad h\nu = (6.626 \times 10^{-34}) \times (7.4129 \times 10^{14}) \text{ J}$$

$$h\nu = 4.9118 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{เปลี่ยนหน่วยเป็น eV} \quad h\nu = \frac{4.9118 \times 10^{-19}}{1.61 \times 10^{-19}}$$

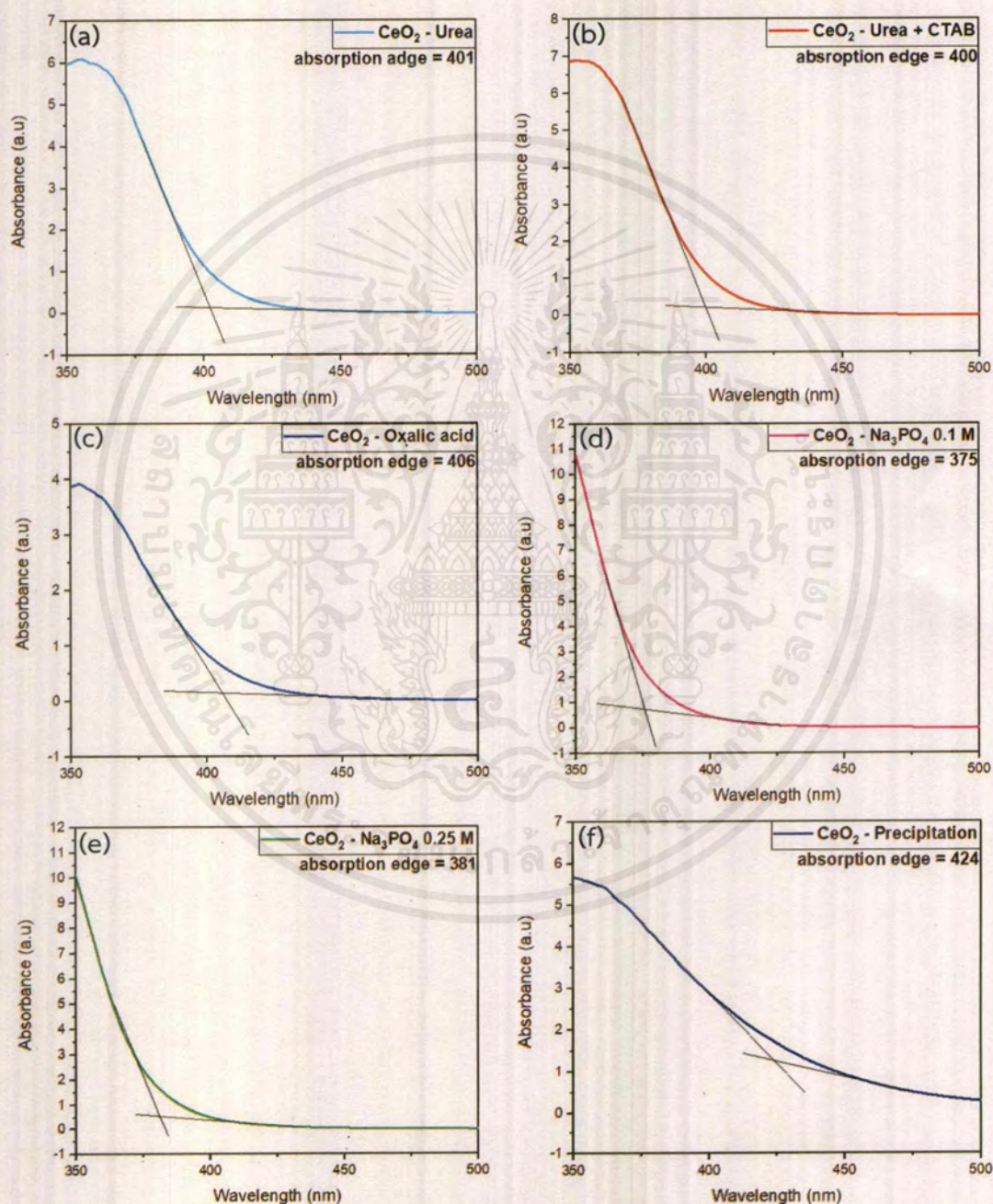
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$h\nu = 3.05 \text{ eV}$$

หาค่า $\alpha h\nu$ โดยการแทนค่า $\alpha h\nu = 2.4988 \times \frac{(6.626 \times 10^{-34}) \times (7.4129 \times 10^{14})}{(1.61 \times 10^{-19})}$

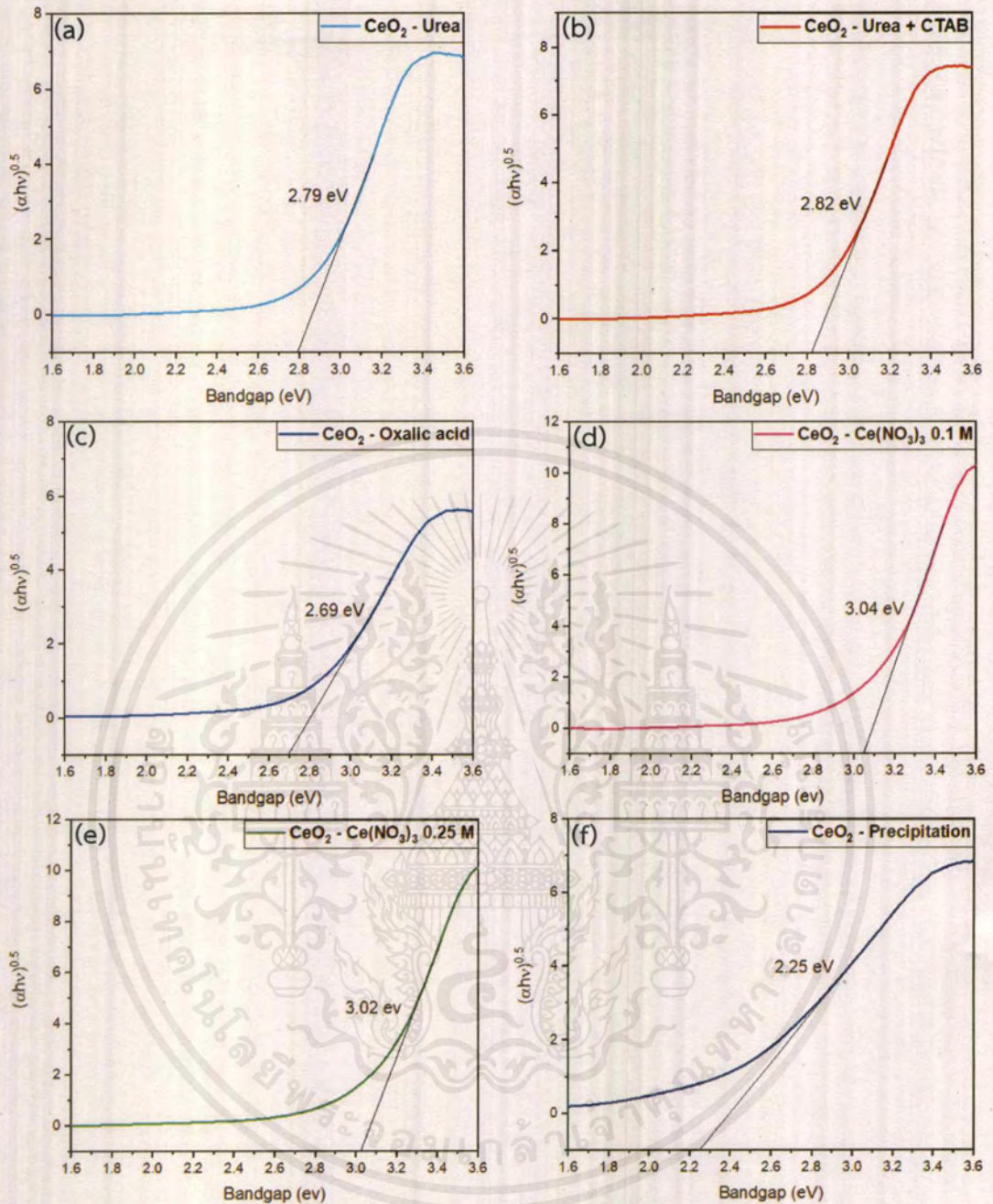
$$\alpha h\nu = 7.6233 \text{ eV/cm}$$

หาค่า $(\alpha h\nu)^{1/2}$ จะได้ $(\alpha h\nu)^{1/2} = 2.7610 \text{ (eV/cm)}^{1/2}$



รูปที่ จ-1 กราฟแสดงค่าเริ่มต้นการดูดกลืนแสงของ (a) CeO_2 - Urea, (b) CeO_2 - Urea + CTAB, (c) CeO_2 - Oxalic acid, (d) CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M, (e) CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M และ (f) CeO_2 - Precipitation

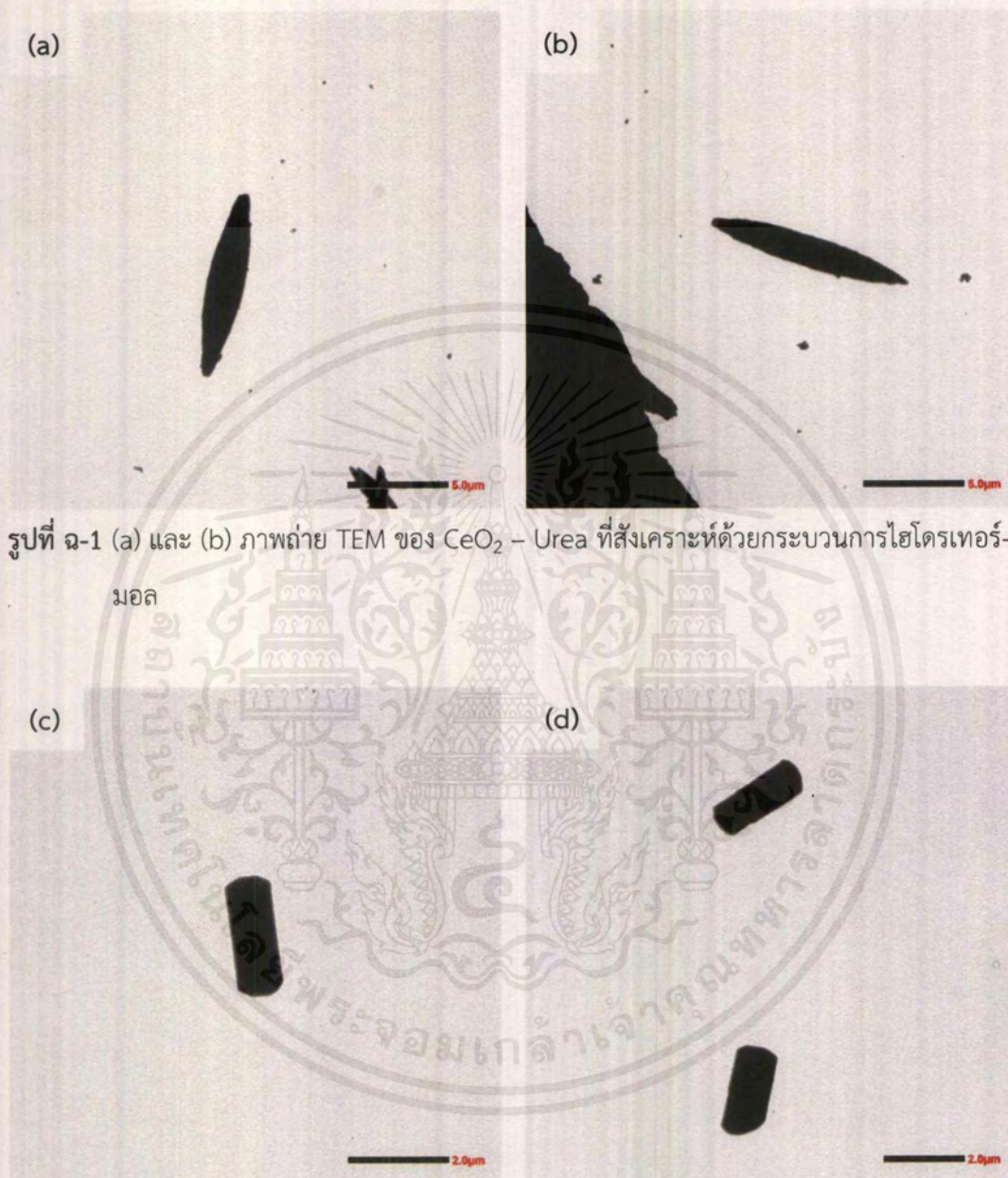
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ จ-2 กราฟแสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของ (a) CeO_2 - Urea, (b) CeO_2 - Urea + CTAB, (c) CeO_2 - Oxalic acid, (d) CeO_2 - Na_3PO_4 0.1 M, (e) CeO_2 - Na_3PO_4 0.25 M และ (f) CeO_2 - Precipitation

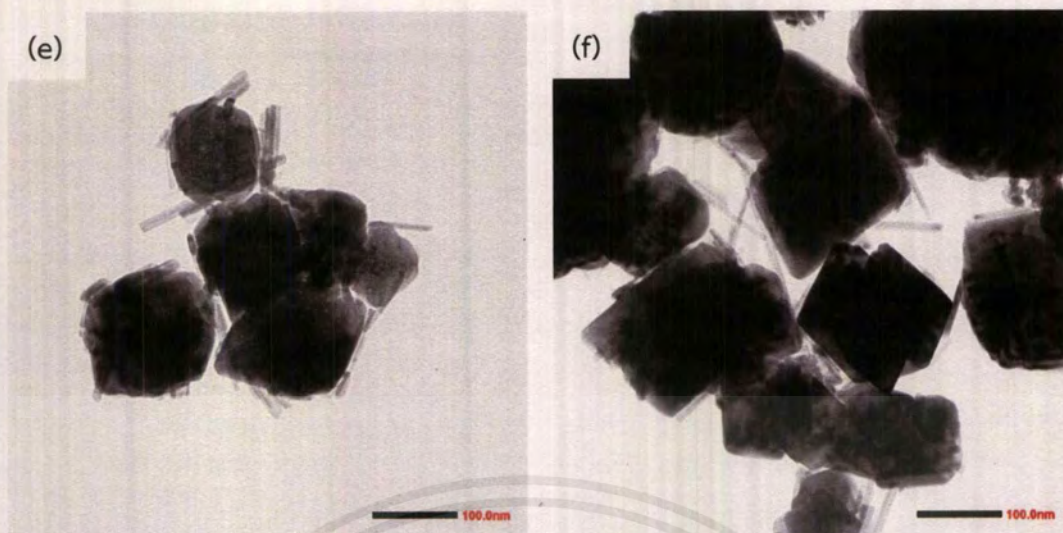
ภาคผนวก ฉ

รูปภาพจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

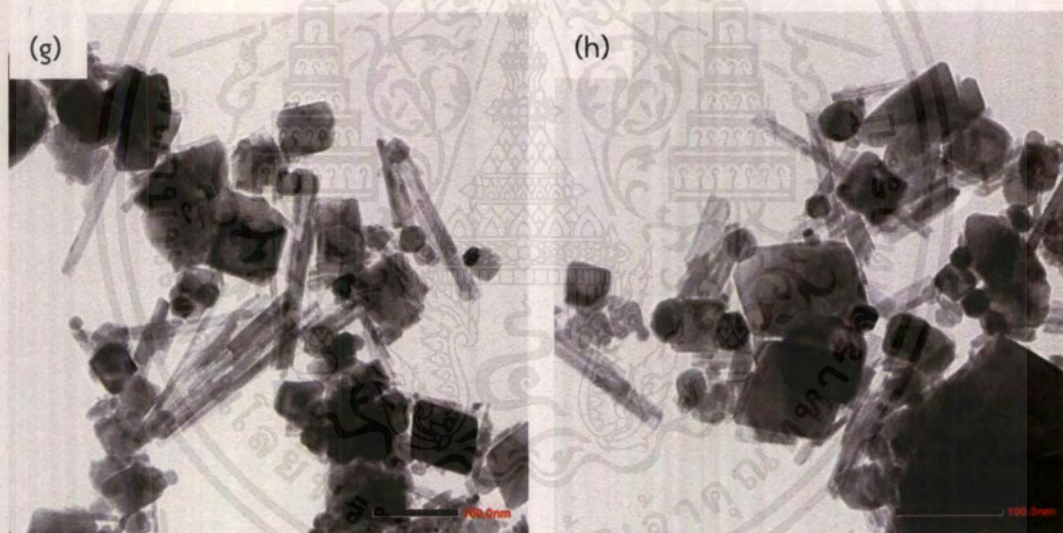


รูปที่ ฉ-1 (a) และ (b) ภาพถ่าย TEM ของ CeO₂ - Urea ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

รูปที่ ฉ-2 (c) และ (d) ภาพถ่าย TEM ของ CeO₂ - Oxalic acid ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ ฉ-3 (e) และ (f) ภาพถ่าย TEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.1 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ ฉ-4 (g) และ (h) ภาพถ่าย TEM ของ $\text{CeO}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.25 M ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้